

福 井 大 学 審 査  
学 位 論 文 [ 博 士 ( 工 学 ) ]

A Dissertation Submitted to the  
University of Fukui for the Degree of  
Doctor of Engineering

加圧水型原子炉の構造材料の  
腐食に及ぼす水環境の影響

－2次系炭素鋼の流れ加速型腐食と

1次系ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ－

平成 24 年 3 月

福村 卓也



## 目次

第 1 章	序論.....	1
1-1.	研究の背景.....	1
1-2.	従来の知見.....	7
1-2-1.	2 次系における炭素鋼の FAC .....	7
1-2-2.	1 次系におけるステンレス鋼の IGSCC .....	11
1-3.	本研究の目的と構成.....	21
第 2 章	2 次系炭素鋼の FAC に及ぼす ETA 注入の影響 .....	31
2-1.	第 2 章の目的と構成.....	31
2-2.	2 次系水質のモデル計算.....	32
2-2-1.	モデル計算のための条件設定.....	32
2-2-2.	計算手法.....	32
2-2-3.	モデル計算結果.....	37
2-2-4.	考察 .....	40
2-3.	ETA 注入条件と AVT 条件での FAC による減肉速度の測定 .....	43
2-3-1.	試験方法の選定等.....	43
2-3-2.	試験方法.....	43
2-3-3.	試験結果.....	47
2-3-4.	考察 .....	51
2-4.	マグネタイトの溶解度に基づく FAC による減肉速度の検討.....	53
2-4-1.	マグネタイトの溶解度と FAC .....	53
2-4-2.	マグネタイトの溶解度の計算方法.....	54
2-4-3.	計算結果.....	55
2-4-4.	考察 .....	59
2-5.	第 2 章のまとめ.....	61
第 3 章	1 次系ステンレス鋼の IGSCC に及ぼすほう酸および水酸化リチウム濃度上昇の影響.....	63
3-1.	第 3 章の目的と構成.....	63
3-2.	IGSCC 感受性に及ぼす影響.....	63
3-2-1.	試験方法の選定等.....	63

3-2-2.	試験方法.....	64
3-2-3.	試験結果.....	68
3-2-4.	考察 .....	74
3-3.	IGSCC き裂進展に及ぼす影響.....	77
3-3-1.	試験方法.....	77
3-3-2.	試験結果.....	80
3-3-3.	考察 .....	83
3-4.	皮膜性状に及ぼす影響.....	85
3-4-1.	IGSCC と水質と皮膜性状 .....	85
3-4-2.	試験方法.....	85
3-4-3.	試験結果.....	87
3-4-4.	考察 .....	103
3-5.	マグネタイト溶解度の観点からの皮膜性状と IGSCC 感受性 .....	109
3-5-1.	水質がマグネタイトの溶解度へ及ぼす影響.....	109
3-5-2.	IGSCC 感受性に及ぼすマグネタイトの溶解度の影響 .....	111
3-5-3.	表面皮膜厚さに及ぼすマグネタイトの溶解度の影響.....	112
3-5-4.	考察 .....	113
3-6.	第 3 章のまとめ.....	116
第 4 章	総括.....	123
4-1.	FAC に及ぼす水質の影響のまとめ .....	123
4-2.	IGSCC に及ぼす水質の影響のまとめ .....	123
4-3.	マグネタイトの溶解度の観点からの腐食に及ぼす水質の影響のまとめ .....	124
4-4.	工学的な見解.....	125
4-5.	今後の課題.....	126

## 略語および記号一覧

略語/記号	英名	和名
AES	Auger electron spectroscopy	オージェ電子分光
ASTM	American Society for Testing and Materials	米国材料試験協会
AVT	All volatile treatment	全揮発性処理
BWR	Boiling water reactor	沸騰水型原子炉
CERT	Constant extension rate tensile test	定引張速度引張試験
CT	Compact tension	コンパクトテンション
ETA	Ethanol-amine	エタノールアミン
EPRI	Electric power research institute	米国電力研究所
FAC	Flow accelerated corrosion	流れ加速型腐食
FE-SEM	Field emission scanning electron microscope	電界放射型走査型電子顕微鏡
FIB	Focused ion beam	集束イオンビーム
IASCC	Irradiation assisted stress corrosion cracking	照射誘起応力腐食割れ
IGSCC	Intergranular stress corrosion cracking	粒界型応力腐食割れ
K	Stress intensity factor	応力拡大係数
LWR	Light water reactor	軽水炉型原子炉
MA	Mill annealing	焼きなまし
MSR	Moisture separator and re-heater	湿分分離加熱器
PWR	Pressurized water reactor	加圧水型原子炉
PWSCC	Primary water stress corrosion cracking	一次冷却材応力腐食割れ
RUB	Reverse U bend test	逆 U 曲げ試験
SEM	Scanning electron microscope	走査型電子顕微鏡
SG	Steam generator	蒸気発生器
STEM	Scanning transmission electron microscope	走査型透過電子顕微鏡
STP	Standard temperature and pressure	標準状態
TEM	Transmission electron microscope	透過型電子顕微鏡
TGSCC	Transgranular stress corrosion cracking	粒内型応力腐食割れ
TT	Thermally treatment	特殊熱処理
XRD	X-ray diffraction	X線回折



# 第1章 序論

## 1-1. 研究の背景

エネルギー資源の少ない日本では、国内で消費するエネルギーの多くを海外からの輸入に頼ってきた。輸入するエネルギー資源のうち、1番多いのは石油であり、2010年において日本の1次エネルギーの約40%を占めている<sup>1)</sup>。石油の多くは政情が不安定な中東から輸入されている。2度の石油ショックにより、中東依存度を下げるべく、他のエネルギー資源への転換がはかられたが、2010年時点で石油の中東依存率は80%以上と依然高い割合を示している<sup>1)</sup>。一方、国産エネルギーのうち、期待される新エネルギーは普及が促進されているとはいえ、一次エネルギーに占める割合は2010年時点で約1%であり<sup>1)</sup>、日本のエネルギーの主軸となるにはまだ時間がかかると考えられる。準国産エネルギーとして位置付けられている原子力は、2010年時点において日本の一次エネルギーの約13%を占め、原子力発電が総発電量に占める割合は約31%に達している<sup>2)</sup>。今後も原子力発電が日本のエネルギーに大きな役割を占めると考えられる。

日本における原子力発電は1966年にガス冷却炉からスタートした<sup>3)</sup>が、現在の主力は軽水炉である。日本の軽水炉は大きく2つのタイプに分類できる。原子炉から発生する蒸気で直接タービンを回して発電する沸騰水型原子炉（Boiling water reactor, BWR）と原子炉で発生した熱を蒸気発生器（Steam generator, SG）で蒸気に変えて発電する加圧水型原子力発電所（Pressurized water reactor, PWR）である。日本では1970年3月14日に日本原子力発電敦賀1号炉（BWR）が運転を開始し、2011年3月時点で54基の軽水炉が運転中である<sup>3)</sup>。国内で稼働中の炉型別の内訳はBWRとPWRは2010年3月時点でそれぞれ、30基および24基である<sup>3)</sup>。発電炉の基数、発電設備容量共に、日本はアメリカ、フランスに次いで世界第3位の原子力発電大国である<sup>4)</sup>。日本原子力発電敦賀1号炉は2010年に運転開始から40年を経過し、そのほかにも30年を経過した原子力発電炉は19基を数え<sup>3)</sup>、原子力発電所の高経年化が大きな課題となっている。

原子力発電所は、多くの機器、構造物からなり、高経年化の対策が必要な対象も多岐にわたる。高経年化対策技術の重要課題としては、照射脆化、応力腐食割れ、疲労割れ、配管減肉、絶縁劣化、コンクリート劣化等がある<sup>5)</sup>。これらの重要課題のうちから、PWRプラントの金属材料の腐食が影響する配管減肉と応力腐

食割れに着目した。PWRの系統概要を図 1-1-1に示す<sup>6)</sup>。PWRプラントでは2004年に関西電力美浜発電所3号機において、2次系の第4給水加熱器から脱気器への給水ラインの炭素鋼配管が流れ加速型腐食（Flow accelerated corrosion, FAC）による減肉で破断し、死傷者が出る事故となった。破断した配管の状況を図 1-1-2に示す<sup>7)</sup>。また1次系のステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ（Intergranular stress corrosion cracking, IGSCC）に関しては、2007年に関西電力美浜発電所2号機において、SG入口管台セーフエンド部の316ステンレス鋼に粒界割れ（SCC）が確認され、水素を添加した条件での非照射ステンレス鋼のIGSCC研究の必要性が高まっている。美浜発電所2号機で確認されたステンレス鋼のSCCによる粒界割れを図 1-1-3に示す<sup>8)</sup>。炭素鋼のFACもステンレス鋼のSCCも腐食が関与しており、水環境が大きく影響すると考えられている。

PWR2次系の水質は当初は火力発電所の水処理を踏襲し、リン酸塩処理が適用されたが、SG管支持板とSG伝熱管の間の狭隘部での不純物濃縮による粒界腐食等の不具合を経験し、アンモニアとヒドラジンを用いる全揮発性薬品処理（All volatile treatment, AVT）に切り替えられた<sup>9)</sup>。さらにSGへの給水からの鉄持ち込みの低減を目的として、一部のプラントではエタノールアミン（Ethanol amine, ETA）注入による高pH化が行われてきている<sup>10)</sup>。そのためPWR2次系へのETA注入がFACに及ぼす影響について把握しておく必要がある。

PWRの1次冷却材は純水にほう酸、水酸化リチウム及び水素が添加されている。ほう酸は炉心反応度調整の観点から添加され、水酸化リチウムはほう酸の添加で低下したpHを適切なpH値まで上昇させるために添加されている。水素は水の放射線分解で発生する酸素によるSCC抑制の観点から添加されている。溶存水素濃度は運転中約30cc/kgH<sub>2</sub>O・STP(約2.7ppm)の一定に保たれるが、ほう酸および水酸化リチウム濃度はプラント運転サイクル中に変化する。ほう酸濃度は炉心の反応度に対応して変化し、現在の運転サイクルではその初期には、ほう素換算で約1000ppmであり、運転サイクル末期にはほぼ0となる。水酸化リチウム濃度はほう酸濃度に対応して、リチウム換算で約3.5ppmからほぼ0に変化する。なお、炉心燃料は高燃焼度化により、その燃焼度を39GWd/tから48GWd/t、55GWd/tと増加させ、それに伴い、サイクル初期のほう酸濃度は上昇してきた。将来的には更なる原子炉燃料の高燃焼度化に伴い、サイクル初期のほう酸濃度や水酸化リチ



ウム濃度が上昇することが考えられる。ほう酸濃度はほう素換算で現在の出力運転時の制限値である 2100ppm 近くまで上昇することが考えられる。水酸化リチウム濃度は米国でリチウム換算で 6ppm まで上昇させた実績があり、将来的には 10ppm へ上昇させることも検討されている<sup>11)</sup>。米国電力研究所 (Electric power research institute, EPRI) の推奨 pH 管理<sup>12)</sup>を図 1-1-4 に示す。このように PWR1 次冷却材のほう酸濃度や水酸化リチウム濃度は将来的には上昇することが想定される。そのため PWR1 次冷却材が IGSCC に及ぼす影響について、高濃度までのほう酸と水酸化リチウムに着目して、把握しておく必要がある。

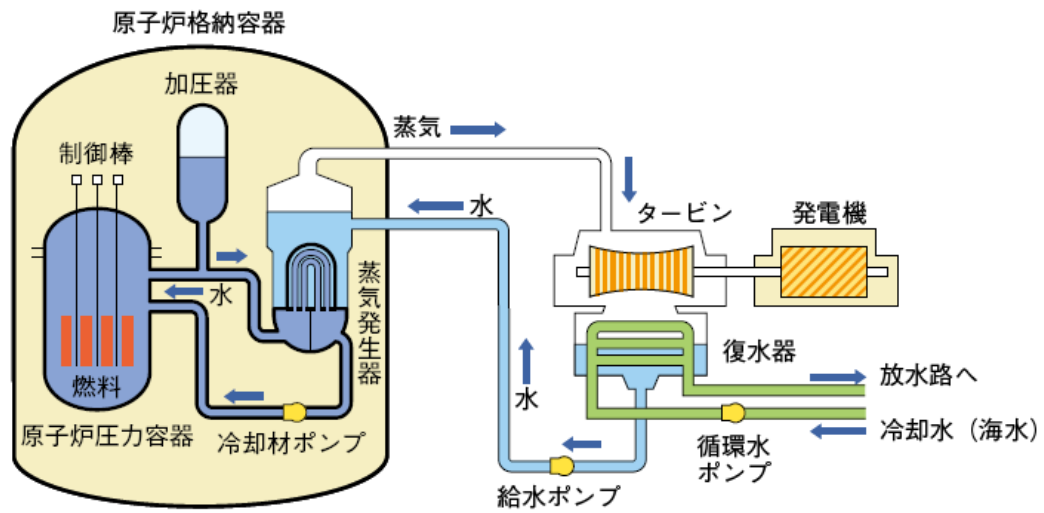


図 1-1-1 PWR の系統概要 <sup>6)</sup>

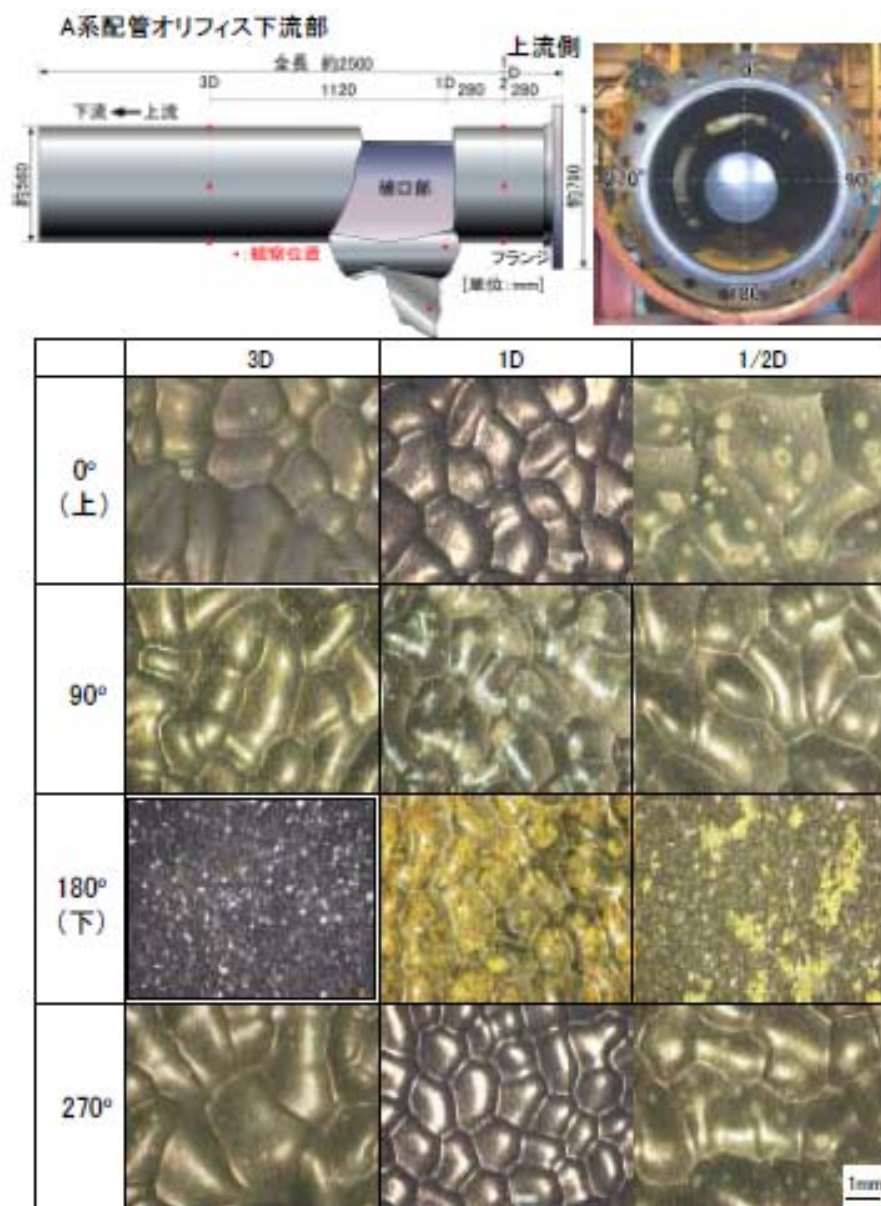


図 1-1-2 美浜 3 号機給水ライン配管破損状況 <sup>7)</sup>

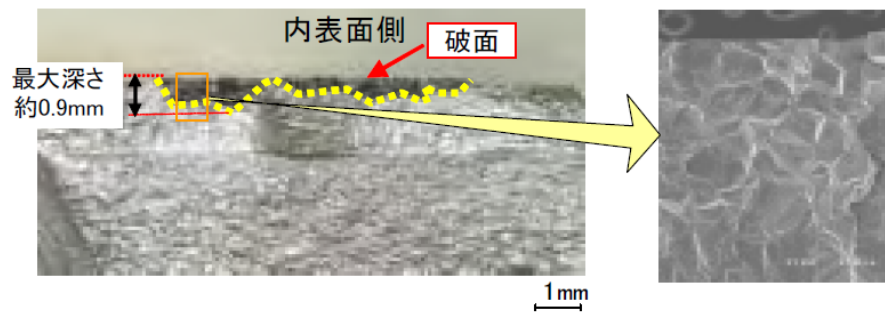


図 1-1-3 美浜 2 号機セーフエンド部ステンレス鋼のき裂<sup>8)</sup>

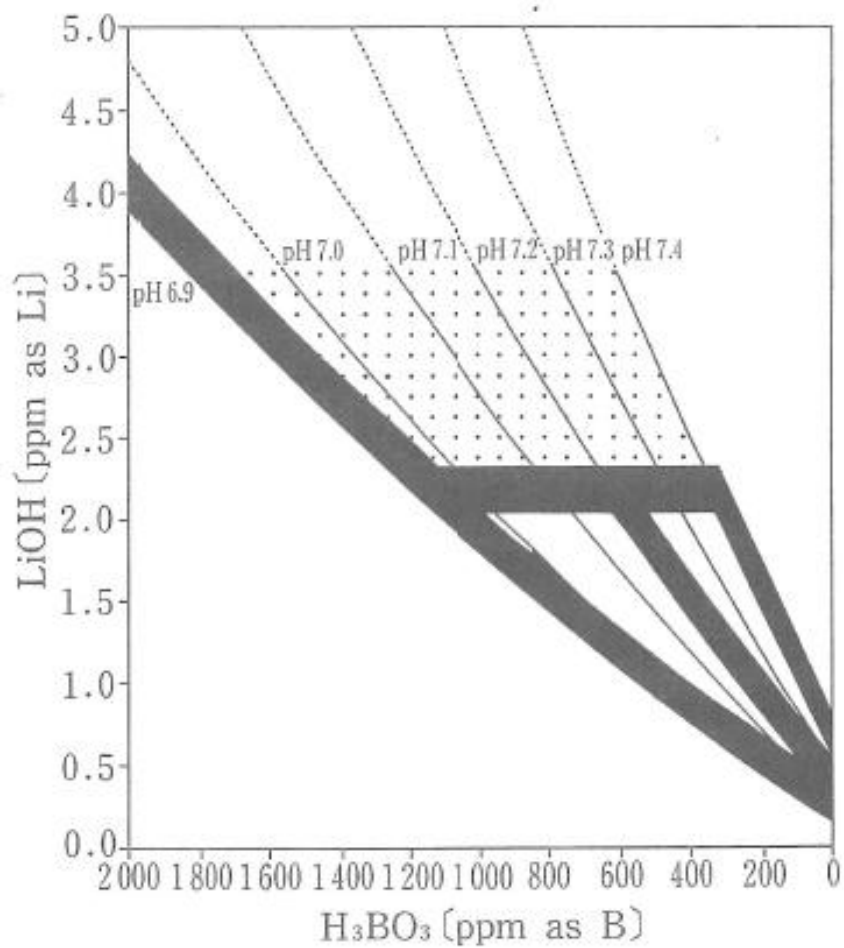


図 1-1-4 EPRI の推奨 pH 管理 (at 300°C) <sup>12)</sup>

## 1-2. 従来の知見

### 1-2-1. 2次系における炭素鋼のFAC

#### ① FACの影響因子

FACは水単相流または配管管壁に液膜が形成されるような二相流の流体条件において配管壁面近傍の流れにより物質移動が促進されて腐食が加速する現象であり、配管の減肉を生ずる原因となる<sup>13)</sup>。原子力発電プラントにおいても減肉がみられることから、その対応のため過去に多くの研究がなされて、FACの材料因子、流動因子および環境因子について多くの知見が得られている。材料因子に関しては炭素鋼で多く発生し、材料中クロム濃度の増加により抑制されることなどが報告されている<sup>14)</sup>。流動因子に関しては流速依存性があり、オリフィスやエルボの下流など流況が変化する場所で減肉が多く発生することから、配管形状、流況とFACの関係が調べられている<sup>14,15)</sup>。環境因子に関しては、FACによる減肉速度に温度依存性、溶存酸素濃度依存性、pH依存性があることなどが報告されている<sup>13-17)</sup>。図 1-2-1にFACによる減肉速度とpHの関係を示す。FACによる減肉速度は水質の影響を受け、pHの上昇に伴いFACによる減肉速度が低下しているのがわかる。

FACの予測コードは複数知られており、予測コード中に水質はpHや溶存酸素として取り込まれている。Framatome ANPのFAC予測コードであるWATHECの減肉速度 $\Delta\Phi_R$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ )を(1)式に示す。ここで $K_c$ は配管形状因子、 $w$ は流速(m/s)、 $g$ は溶存酸素濃度(ppb)、 $B$ および $N$ はCr+Mo濃度と温度の関数でそれぞれ(2)式と(3)式で表され、 $f(t)$ は時間の関数となる補正項で(4)式で表され、 $h$ は鋼中のCr+Mo濃度(%)、 $T$ は温度(K)、 $t$ は時間(h)である。

$$\Delta\Phi_R = 6.25k_c \left\{ B \cdot e^{Nw} \left[ 1 - 0.715(pH - 7)^2 \right] \cdot 1.8e^{-0.118g} + 1 \right\} f(t) \quad (1)$$

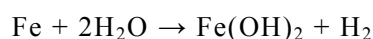
$$B = -10.5h^{0.5} - 9.375 \times 10^{-4} T^2 + 0.79T - 132.5 \quad (2)$$

$$N = -0.0875h - 1.275 \times 10^{-5} T^2 + 1.078 \times 10^{-2} T - 2.15 \quad (3)$$

$$f(t) = 0.9999934 - 0.3356901 \times 10^{-6} t - 0.5624812 \times 10^{-10} t^2 + 0.3849972 \times 10^{-15} t^3 \quad (4)$$

## ② マグネタイトの溶解によるFACモデル

炭素鋼のFACはヒドラジンのような脱酸素剤が添加されている場合に多く起こる。酸素が溶存している高温水と接する炭素鋼の表面は、高温水への溶解度が低いヘマタイト皮膜で覆われ、ヒドラジンを添加し、酸素が溶存していない高温水と接する炭素鋼の表面は、高温水への溶解度がヘマタイトよりも高いマグネタイトで覆われている。このマグネタイトは炭素鋼母材から溶出した鉄の一部が、(5)式で示すSchikorr反応により析出したものと考えられている<sup>9)</sup>。



マグネタイト表面では鉄イオンが飽和しているが、鉄イオン濃度は表面からバルク水に向かって低くなる。この濃度勾配が鉄の溶出の駆動力になり、濃度勾配が高い条件で鉄の溶出、即ちFACによる減肉速度が高くなるモデルが知られている<sup>18)</sup>。鉄イオンの濃度勾配を駆動力とするFACモデルの概要を図 1-2-2に示す。このモデルでは、水環境の変化は鉄の飽和イオン濃度を変化させ、鉄の飽和イオン濃度の高い水質、即ちマグネタイトの溶解度が高い水質でFACによる減肉速度が大きくなる。また、流動因子は境界層の厚さに影響し、流速の速い条件や流れの乱れによりこの境界層の厚さが薄くなることで鉄イオンの濃度勾配が大きくなり、FACによる減肉速度が大きくなると考えられている。また、材料因子は皮膜の安定性に影響し、材料中のクロム濃度が増加すると保護性の高い皮膜が形成され、高温水中への鉄の溶出が抑制され、FACが抑制されると考えられている。

## ③ PWR2次系へのETA注入

PWRの2次系におけるFACの水環境依存性のデータはほとんどが中性かAVT条件でしかない。ところが、第1節で述べたとおり、最近一部のPWRの2次系給水処理に、AVTに替わり、ETAの注入が行われるようになってきている<sup>10)</sup>。このETA注入は2次系給水のpHを上げることにより、給水からSGへ持ち込まれる鉄濃度を低減することを目的としている。AVT条件でもアンモニア濃度を高めることにより、2次系給水のpHを上げることは可能であるが、その適用は銅系材料を使用していないプラントに限定される。プラントによっても異なるが、ETA注入により10ppb

程度まで給水鉄濃度を低下できることが報告されている<sup>19)</sup>。さらに美浜2号機では給水のETA濃度を0から3ppmに変化させた結果、給水の鉄濃度が8から3ppbに低下したというデータが報告されている<sup>10)</sup>。これはETA注入がPWR2次系のpHを上昇させた結果、FACによる減肉速度が低下したことを期待させるものではあるが、系統各部への影響は把握されていない。また、海外の一部のプラントでは、2次系給水のpHを上げるためにアミンの一種であるモルフォリンを添加している。このモルフォリンは高温ではFACによる減肉速度の抑制効果がアンモニアに比べて小さく、アンモニアとモルフォリンでは化学種の効果があるという報告<sup>20)</sup>もある。

以上述べたように、PWR2次系炭素鋼のFACに関しては、水質の影響を受けることが知られており、水質はマグネタイトの溶解の駆動力に影響すると考えられているが、ETA注入が系統各部に及ぼす影響は系統的には把握されていない。

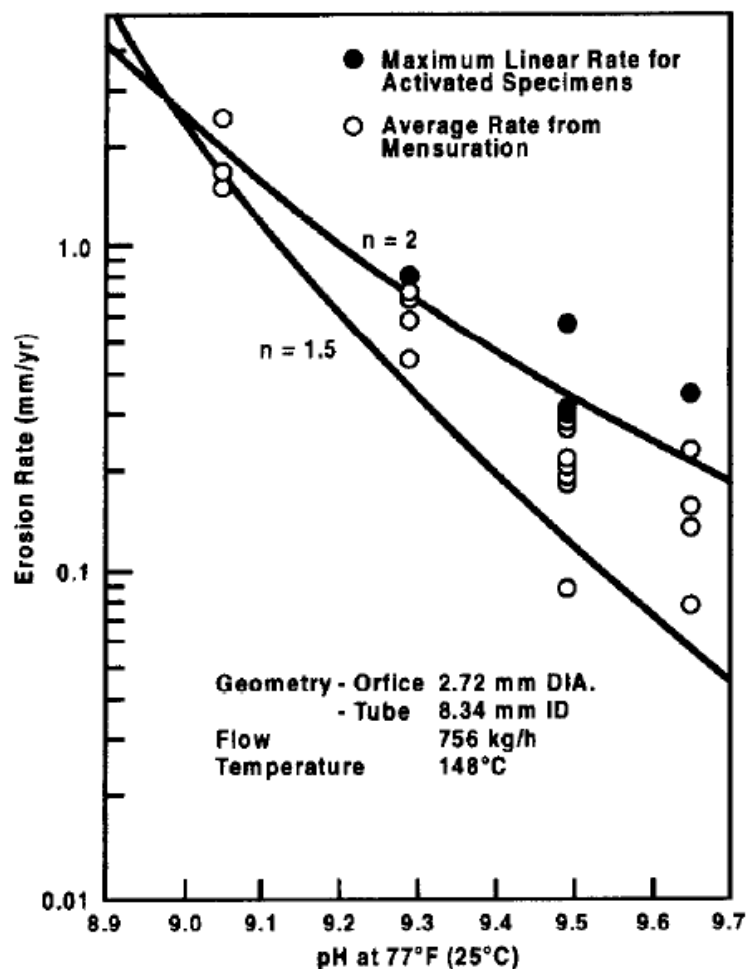


図 1-2-1 FAC による減肉速度と pH の関係<sup>14)</sup>

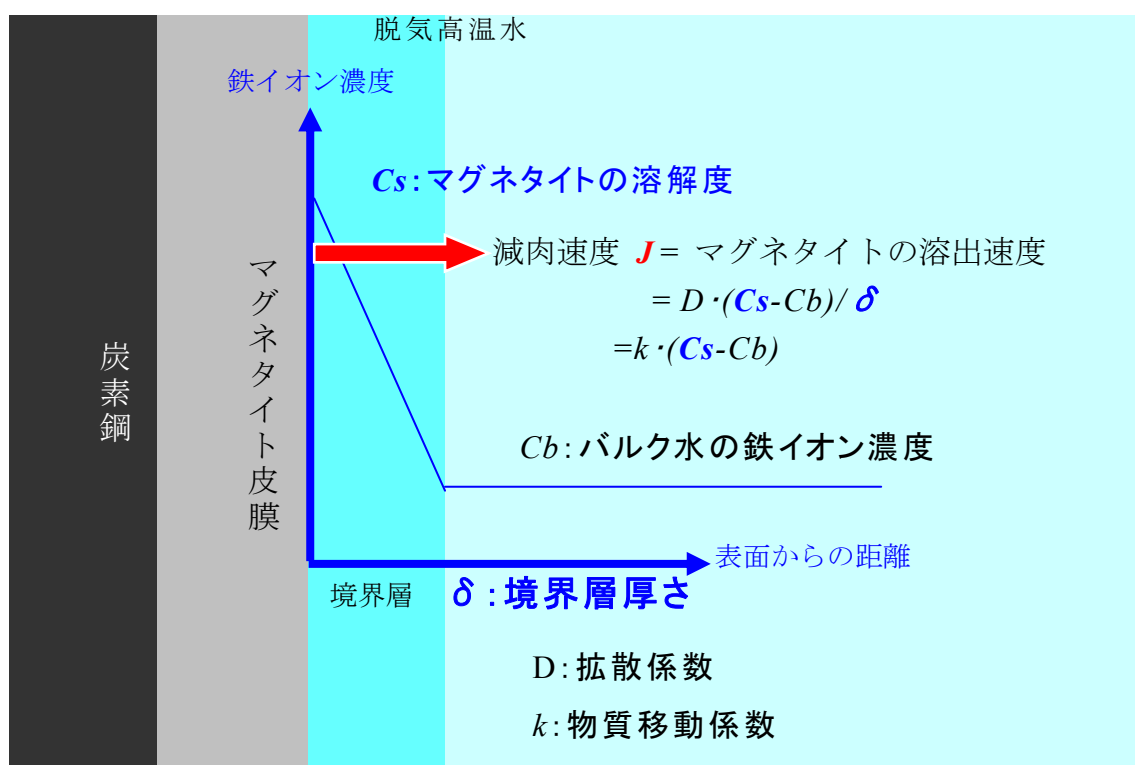


図 1-2-2 鉄イオンの濃度勾配を駆動力とする FAC モデル



## 1-2-2. 1 次系におけるステンレス鋼の IGSCC

### ① ステンレス鋼のIGSCCの歴史的背景

IGSCC とは母材金属の結晶粒界に沿った経路で応力腐食割れが生じるもので、PWR の 1 次系冷却材のような水素を含む高温水中では、蒸気発生器細管や管台といったニッケル基合金の IGSCC がよく知られている<sup>21)</sup>。一方、ステンレス鋼ではキャノピーシール溶接部等といった酸素滞留部での SCC の報告<sup>22)</sup>はあるものの、水素を十分に添加された条件では塩化物 SCC や照射誘起応力腐食割れ (Irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) のような場合を除きほとんど報告されていない。このため、水素が添加された環境でのステンレス鋼の SCC 研究は少なかった。

一方、水素が添加された環境でもステンレス鋼が SCC を起こす場合のあることは実験室的には知られていた。歴史的には 1988 年に Totsuka らは試験片に曲げによる冷間加工を加えることにより、水素を含む高温水中でステンレス鋼が IGSCC を起こすことを示す実験結果を報告<sup>23)</sup>している。また、最近では Arioka らや Terachi らはステンレス鋼は冷間加工を受けると、水素を含む高温水中で IGSCC 感受性を持ち、そしてこの IGSCC 感受性は温度や溶存水素濃度の影響を受けることを報告<sup>24,25)</sup>している。さらに実際の発電所において、2007 年には関西電力美浜発電所 2 号機の蒸気発生器管台セーフエンド部の 316 ステンレス鋼に SCC による粒界割れが報告<sup>8)</sup>されており、水素を含む高温水中でのステンレス鋼の IGSCC に関する研究の必要性が高まっている。

### ② 水素を含む高温水中でのステンレス鋼のIGSCC

水環境が IGSCC に及ぼす影響は、水環境の電位、SCC 試験法、材料の種類により異なることがあり、試験方法や結果の評価には注意を払う必要がある。水環境の電位については、BWR のような溶存酸素による高電位と PWR のような溶存水素による低電位の違いがある。SCC 試験法については、動的荷重の定引張速度引張試験 (Constant extension rate tensile test, CERT) による感受性試験、リバース U ベンド (Reverse U bend test, RUB) 試験や定荷重試験による発生試験、CT (Compact tension) 試験片を用いたき裂進展試験がある。材料については、ステンレス鋼とニッケル基合金 (600 合金等) の違いがある。

水素を含む高温水中でのステンレス鋼の IGSCC 挙動に関する知見としては、CT 試験片によるき裂進展速度では、ほう酸や水酸化リチウム濃度がき裂進展速度に与える影響が小さいことを示唆する結果が報告<sup>26,27)</sup>されている。RUB 試験では通常の PWR1 次系模擬水では 23000 時間でも割れが発生していないことが報告<sup>28)</sup>されており、ステンレス鋼では過酷な RUB 試験法を用いても発生の評価を簡便に行うことが難しい。CERT 試験では、pH、溶存水素濃度や温度が IGSCC に影響することが報告<sup>29-32)</sup>されているが、化学種の影響についてはほとんど調べられていない。CT 試験片等を用いた IGSCC き裂進展は、溶存酸素を含む高電位では硫酸イオンの悪影響がよく知られており、濃度の上昇に伴い IGSCC き裂進展速度が増加するが、水素を含む高温水中では硫酸濃度の影響がみられないことが報告<sup>26,33)</sup>されている。これは、酸素を含む高温水中では CT 試験片き裂内部では酸素の消費により、き裂開口部と電位差が生じ、生じた電位差によりアニオンの濃縮が起こり IGSCC が促進されるが、水素環境ではき裂内外の電位差が発生しないためアニオンの濃縮がなく、影響が表れないことによると考えられている<sup>26)</sup>。

### ③ ニッケル基合金のIGSCCとの比較

水素を含む高温水中での IGSCC の知見が豊富なニッケル基合金では、SCC き裂の進展は図 1-2-3 に示すように SCC き裂の発生後、進展速度が小さい段階を経て、急激にき裂進展速度が増加することが知られており<sup>34)</sup>、SCC き裂の発生とき裂進展が異なる機構である可能性がある。CT 試験片によるき裂進展速度では、図 1-2-4 に示すように溶存水素濃度が増加するとき裂進展速度が増加することなどが報告<sup>26,35-37)</sup>され、ほう酸、水酸化リチウムにはその影響がほとんどないか非常に小さいことが報告<sup>38-43)</sup>されている。RUB 試験による発生評価では、pH が影響すること、図 1-2-5 に示すように溶存水素濃度の増加により発生時間が長くなること、および図 1-2-6 に示すようにリチウム濃度の上昇により発生時間が短くなることなどが報告<sup>36,39,42,44,45)</sup>されている。CERT 試験による感受性評価では、溶存水素濃度により感受性のピークが存在すること、図 1-2-7 に示すようにほう酸とリチウム濃度の組み合わせにより感受性のボトムが存在することなどが報告<sup>45-47)</sup>されている。

以上のように、比較的知見の多いニッケル基合金では、IGSCC 発生や感受性に

はほう酸、水酸化リチウム、溶存水素が影響する一方で、IGSCC き裂進展には溶存水素は影響するがほう酸と水酸化リチウムの影響は小さいことが分かっている。しかしながら、ステンレス鋼については、IGSCC 発生に及ぼす水質の影響は試験の困難さもあり評価されていない。IGSCC 感受性には溶存水素の影響が知られているものの、ほう酸や水酸化リチウムの影響はほとんど評価されていない。IGSCC き裂進展については、ほう酸、水酸化リチウムの影響が顕著でないことを示唆するデータはあるが、濃度範囲が限られ、系統的ではない。報告されているステンレス鋼やニッケル基合金の IGSCC 破面率等各種指標に及ぼすほう酸の影響を取りまとめたものを図 1-2-8 に、水酸化リチウムの影響を取りまとめたものを図 1-2-9 に示す。

#### ④ IGSCCメカニズムの観点からの水質が皮膜性状に及ぼす影響

IGSCC のメカニズムとして諸説あるが、金属と高温水の界面に形成される皮膜は腐食に対する保護皮膜として知られており、耐 IGSCC 性に非常に重要な役割を担うと考えられるが、高濃度のほう酸や水酸化リチウムが皮膜性状に及ぼす影響は十分には把握されていない。

PWR のように溶存水素を含んだ環境ではステンレス鋼に生成する皮膜は図 1-2-10 に示すように 2 層構造を持ち、母材に近い側（以後内層と呼ぶ）は微細な粒のクロムリッチなスピネル酸化物であること、高温水に近い側（以後外層と呼ぶ）はマグネタイトからなることなどが報告されている<sup>48-59)</sup>。図 1-2-11 に示すように 316SS の表面皮膜の厚さが溶存水素濃度、材料の冷間加工度、材料のクロム濃度、温度によって異なることやき裂内部の皮膜は表面皮膜とその構造に顕著な差がないことを Terachi らが報告<sup>51-56)</sup>し、304SS のき裂内部の皮膜がクロムが富化したスピネル酸化物の内層と鉄リッチなスピネル酸化物の外層の 2 層構造をもつことを Lozano-Perez らが報告<sup>57,58)</sup>し、表面皮膜厚さが pH とともに増加することや 304SS および 316SS の表面皮膜とき裂内部の皮膜の構造に顕著な差がないことを Couvant らが報告<sup>28,59)</sup>している。ニッケル基合金については溶存水素濃度や温度によって皮膜性状や厚さが変化することを Terachi らが報告<sup>54,60)</sup>している。

IGSCC と皮膜性状の関係については、溶存水素濃度や材料中クロム濃度によって皮膜厚さが変化し、皮膜厚さが厚くなる試験条件では CERT 試験による IGSCC

感受性も高いことTerachiらが報告<sup>50,51,54,60)</sup>しており、水質が変化することにより、皮膜性状が変化し、IGSCC感受性が変化することを示唆する結果であると考えられる。ほう酸および水酸化リチウムによるIGSCC感受性の影響についても、皮膜の性状が異なることによると考えられる。また、IGSCC感受性とき裂進展にみられたほう酸と水酸化リチウムの影響の違いについても、表面とき裂内部の皮膜が異なることが考えられる。しかしながら、皮膜性状とIGSCCとの関係は十分には整理されていない。また、ほう酸や水酸化リチウム濃度が皮膜性状に及ぼす影響は報告されていない。

以上述べたように、PWR1次系ステンレス鋼のIGSCCに関しては、水質の影響を受けることが知られており、水質はpHやマグネタイトの溶解等に影響し、皮膜性状に影響すると考えられているが、高濃度のほう酸や水酸化リチウムがステンレス鋼のIGSCCに及ぼす影響は系統的には把握されていない。

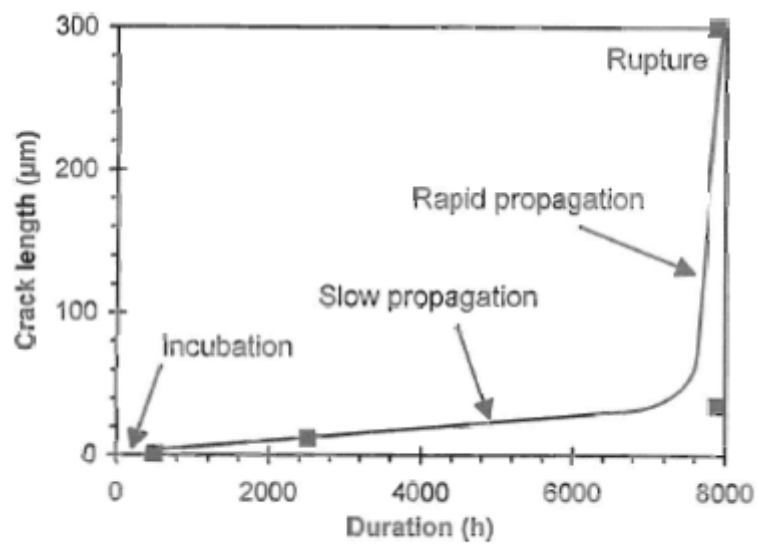


Figure 1 - Different stages of PWSCC of Alloy 600 (CLTs)

図 1-2-3 ニッケル基合金のき裂進展速度の時間変化 <sup>34)</sup>

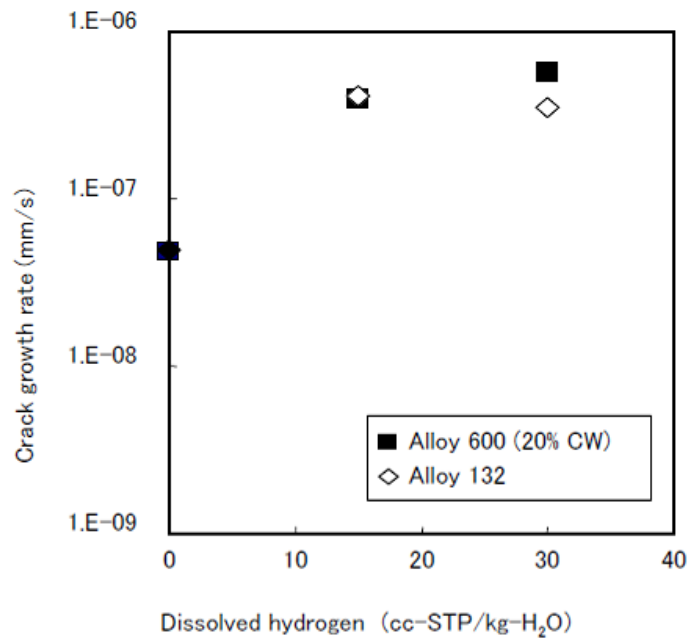


Figure 21 Influence of DH on crack growth rate  
(500 ppm B + 2 ppm Li, 320°C, 1000 h)

図 1-2-4 ニッケル基合金の IGSCC き裂進展速度に及ぼす  
溶存水素濃度の影響<sup>37)</sup>

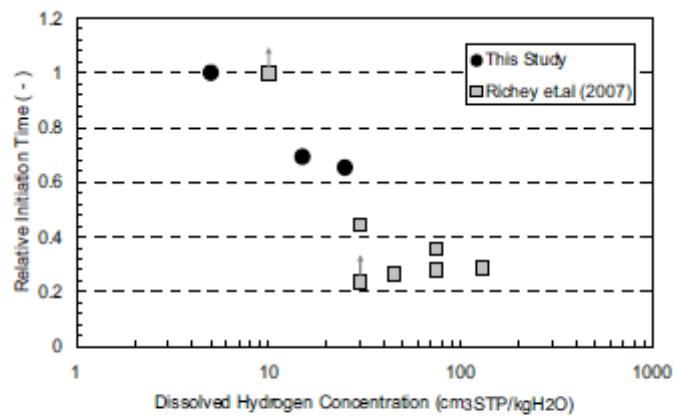
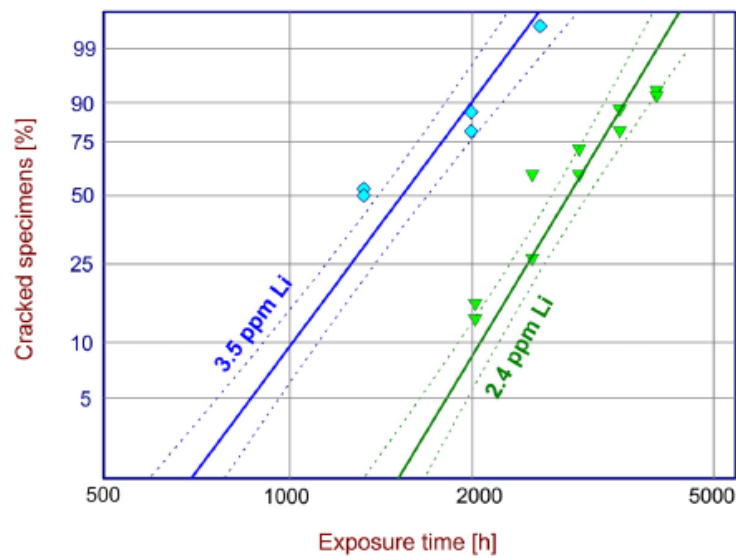


Fig.21 DH dependency of the crack initiation time for Alloy 600MA. (Plotted data are normalized to the value of the lowest DH concentration in each study)

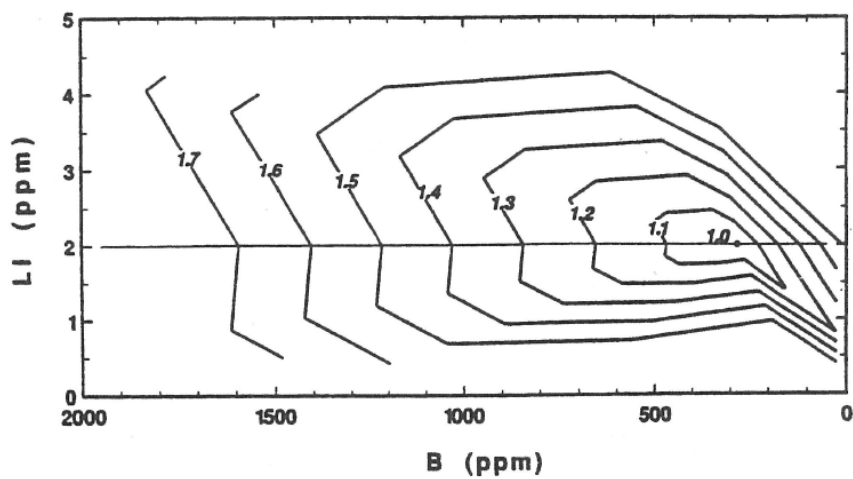
図 1-2-5 ニッケル基合金のき裂発生に及ぼす溶存水素濃度の影響<sup>44)</sup>



**Figure 1**

Influence of lithium on crack initiation time for mill annealed Alloy 600

図 1-2-6 ニッケル基合金のき裂発生に及ぼす水酸化リチウムの影響 <sup>39)</sup>



**Fig.3 Isosusceptibility diagram for PWSCC of MA600**

(The numbers (1.0, 1.1, ..)represents the ratio of the IGSCC %)

図 1-2-7 ニッケル基合金の IGSCC 感受性に及ぼす

ほう酸および水酸化リチウムの影響 <sup>45)</sup>

マーク	Ref.	材料	試験法	評価項目	温度/°C	DH/ppm	Li/ppm
×	45	600 合金	CERT	破面率	370	2.7	3.5
+	45	600 合金	CERT	破面率	370	2.7	2
*	45	600 合金	CERT	破面率	370	2.7	1
▲	45	600 合金	UCL	発生時間	340	2.7	2
◆	27	316SS	CT	進展速度	340	3.1	2~7
■	26	304SS	CT	進展速度	340	1.6	0~1

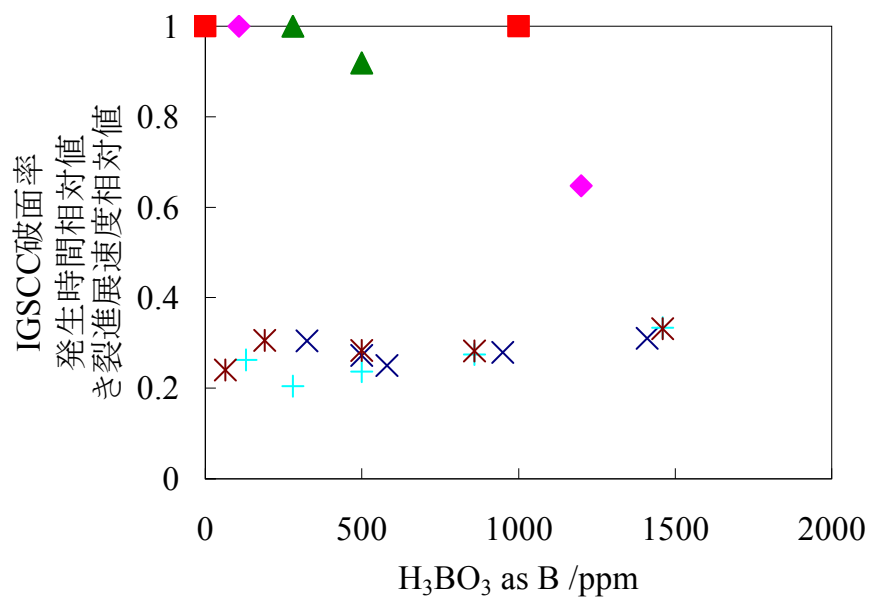


図 1-2-8 ほう酸が IGSCC に及ぼす影響



マーク	Ref.	材料	試験法	評価項目	温度/°C	DH/ppm	B/ppm
×	45	600 合金	CERT	破面率	370	2.7	1200
+	45	600 合金	CERT	破面率	370	2.7	1600
▲	45	600 合金	UCL	発生時間	340	2.7	1600
●	39	600 合金	RUB	発生時間	320	2.7	1200
◆	27	316SS	CT	進展速度	340	3.1	108~1200
■	26	304SS	CT	進展速度	340	1.6	0~1000

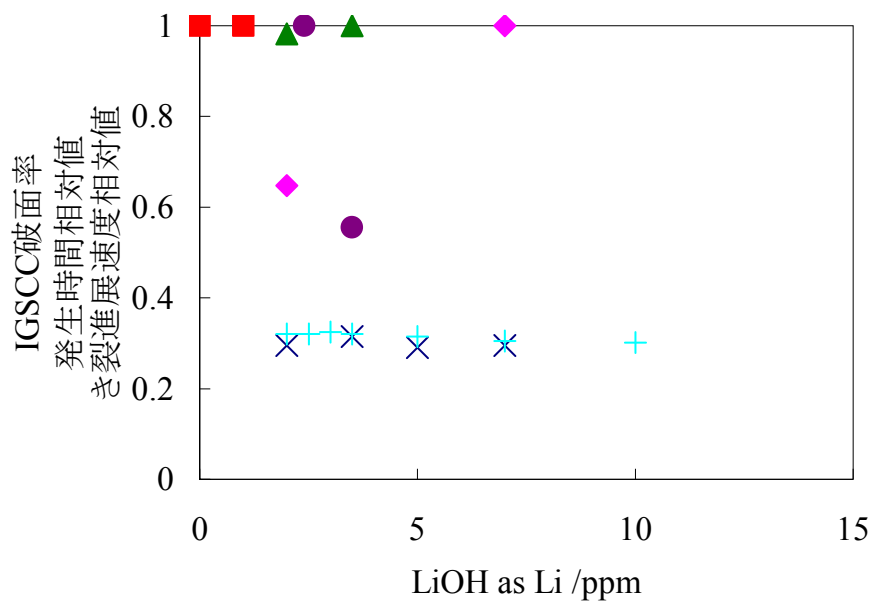


図 1-2-9 水酸化リチウムが IGSCC に及ぼす影響

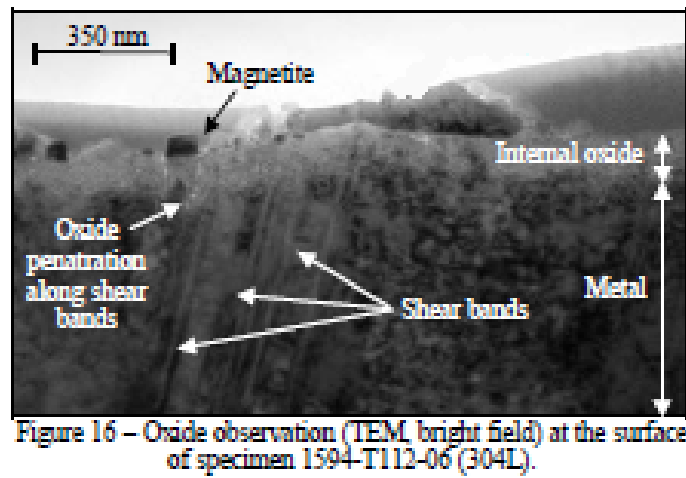


図 1-2-10 PWR1 次系環境下で SS304L 表面に生成した皮膜<sup>59)</sup>

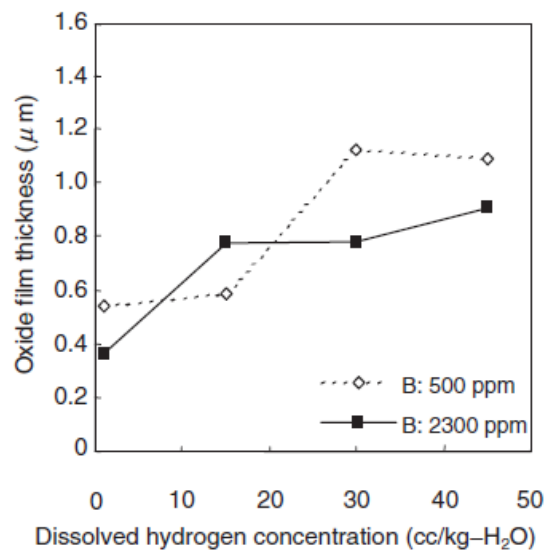


Fig. 12 Effect of dissolved hydrogen on the oxide film thickness measured from AES depth profiles

図 1-2-11 皮膜厚さに及ぼす溶存水素濃度の影響<sup>55)</sup>

### 1-3. 本研究の目的と構成

本研究の目的は、PWRの水質変更が構成材料の健全性に与える影響を鉄基材料の腐食という観点から把握する基礎的な検討を行うために、PWR2次系へのETA注入条件とそれまでのAVT条件での炭素鋼のFACによる減肉速度の変化を評価すること、およびPWR1次系のほう酸および水酸化リチウム濃度の上昇がステンレス鋼のIGSCCに及ぼす影響を評価することである。

本論文の内容は以下のとおりである。

第1章では水質変更の現状とその工学的課題について取りまとめた。FACに関しては、2004年の美浜発電所3号機炭素鋼の配管破断といった影響の大きさを指摘した。IGSCCに関しては、2007年の美浜発電所2号機セーフエンド部ステンレス鋼の粒界割れ（SCC）が確認され、ステンレス鋼のIGSCCが顕在化している実情とその影響の大きさを指摘した。そして原子力発電の信頼性向上にはETA注入という水質の変更が2次系炭素鋼のFACに及ぼす基礎的挙動とほう酸や水酸化リチウム濃度の上昇という水質の変更が1次系のステンレス鋼のIGSCCに及ぼす基礎的挙動を明らかにする必要性を示した。さらに、2次系炭素鋼と1次系ステンレス鋼の表面はマグネタイトの皮膜で覆われており、2次系炭素鋼のFACと1次系ステンレス鋼のIGSCCという異なる腐食をマグネタイトの溶解度の観点から整理する可能性について指摘した。

第2章ではPWR2次系へのETA注入という水質変更が系統各部のFACによる減肉速度に与える影響について評価する。PWR2次系系統水はヒドラジンの熱分解や揮発性物質の気液分配により、複雑な挙動を示す。そのため、実機のデータを基に決定したヒドラジンの熱分解定数と各揮発性物質の気液分配係数を組み込んだモデル計算により、系統各部の水質を計算するために新たに開発した手法について論じる。また、系統各部の水質のモデル計算結果から、ETA注入と従来の全揮発性処理（AVT）と比較して系統各部のpHや、マグネタイトの溶解度を与える影響について把握する。また、FACによる減肉速度がマグネタイトの溶解度に比例するというモデルからETA注入がFAC抑制に及ぼす影響について把握するとともに、実際に回転円盤試験を用いた実験を行い、ETA注入によるFAC抑制効果をマグネタイトの溶解度の計算と実験結果から考察する。

第3章ではPWR1次系のほう酸および水酸化リチウム濃度の上昇という水質変

更がIGSCCに与える影響を評価する。水質変更がIGSCC発生に及ぼす影響はCERT試験を用いてほう酸や水酸化リチウム濃度がIGSCC発生に及ぼす影響を把握する。また、IGSCCき裂進展に及ぼす影響はCT試験片を用いた定荷重試験で評価する。さらにほう酸や水酸化リチウムがIGSCCに及ぼす影響のメカニズムを理解するために、ほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させた水質で生成した皮膜性状を詳細に分析する。さらにほう酸や水酸化リチウム濃度が変化した時のマグネタイトの溶解度、皮膜性状およびIGSCCとの関係を考察する。

第4章では前章までに述べた研究成果を総括して述べるとともにマグネタイトの溶解度の観点から2次系炭素鋼のFACと1次系ステンレス鋼のIGSCCを総括する。

## 第 1 章の参考文献

- 1 “BP Statistical Review of World Energy June 2011,” BP p.l.c., [http://www.bp.com/assets/bp\\_internet/globalbp/globalbp\\_uk\\_english/reports\\_and\\_publications/statistical\\_energy\\_review\\_2011/STAGING/local\\_assets/pdf/statistical\\_review\\_of\\_world\\_energy\\_full\\_report\\_2011.pdf](http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf).
- 2 「平成 22 年度電力調査統計」, 経済産業省資源エネルギー庁 (2011).
- 3 「原子力施設運転管理年報 (平成 22 年度版, 原子力安全基盤機構)」, 独立行政法人原子力安全基盤機構 (2010).
- 4 「世界の原子力発電開発の動向 2010 年版」, 日本原子力産業協会(2010).
- 5 「高経年化対応技術戦略マップ 2008」, 独立行政法人原子力安全基盤機構 (2010).
- 6 「原子力 2010」, 経済産業省資源エネルギー庁
- 7 「関西電力株式会社美浜発電所 3 号機二次系配管破損事故について(最終報告書)」, 経済産業省原子力安全・保安院, <http://www.meti.go.jp/report/data/g50330cj.html>.
- 8 「蒸気発生器一次冷却材出入口管台溶接部内表面におけるき裂への対応について」, 経済産業省原子力安全・保安院, [http://www.meti.go.jp/press/20080205004/02\\_kaisetsu.pdf](http://www.meti.go.jp/press/20080205004/02_kaisetsu.pdf).
- 9 「原子炉水化学ハンドブック」, 日本原子力学会 (2000).
- 10 N. Higuchi, M. Ito, M. Nakamura, Y. Shiroyama, T. Matsui, “Overview of the use of Ethanolamine in Mihama unit 2,” *Proc. 1998 JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants*, Kashiwazaki, Japan, pp.599-602 (1998).
- 11 J. Stevens, J. Bosma, “Elevated RCS pH Program at Comanche Peak,” *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Berlin, Sep. 15-18, 2008.
- 12 EPRI, *PWR Primary Water Chemistry Guideline : Revision 2*, Electric Power Research Institute, Np-7077 (1990).
- 13 「発電用設備規格配管減肉管理に関する規格」, *JSME S CAI-2005*, 日本機械学会 (2005).
- 14 B. Chexal, J. Horowitz, R. Jones, B. Dooley, C. Wood, “Flow Accelerated Corrosion in Power Plants,” EPRI TR106611, Electric Power Research Institute

- (1996).
- 15 G.J. Bignold, K. Garbett, R. Garnsey, C.Chem, I.S. Woolsey, "Erosion-corrosion in nuclear steam generators," *Proc. 2nd Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, BNES, Bournemouth, pp.5-18 (1980).
  - 16 R. D. Port, "FLOW ACCELERATED CORROSION," *Proc. Corrosion98*, NACE, Paper No.98721 (1998).
  - 17 K. Fujiwara, M. Domae, J. Ohta, K. Yoneda, F. Inada, "Effects of Water Chemistry and Fluid Dynamics on Wall Thinning Behavior <Part 1> ," CRIEPI Q08016, Central Research Institute of Electric Power Industry (2009).)
  - 18 G.J. Bignold, C.H. De Whalley, K. Garbett, I.S. Woolsey, "Mechanistic aspects of erosion-corrosion under boiler feedwater conditions," *Proc. 3rd Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, BNES, London, pp.219-226 (1983).
  - 19 M. Tsukamoto, H. Ikoma, H. Akamine, T. Nakamura, "The application of high pH operation to the secondary water chemistry at Takahama-1," *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Jeju Island, Korea, Oct.23-26, 2006, Paper No. 5.10.
  - 20 P. J. King, "Flow-Accelerated Corrosion (FAC) of Carbon and Low Alloy Steels at Nuclear Steam Generator Temperatures," *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Stevenson, WA, Aug. 10-14, 2003, pp.717-726.
  - 21 S.J. Green, "Methods for Preventing Steam Generator Failure or Degradation," *Int. J. Pres, Ves. & Piping*, **25**, pp.359-391 (1986).
  - 22 C.M. Prezze, I.L.W. Wilson, "Transgranular Stress Corrosion Cracking of 304 Stainless Steel Canopy Seal Welds in PWR System," *Proc. 4th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, Jekyll Island, Georgia, Aug. 6-10, 1989, 4-164-179.
  - 23 N. Totsuka, Z. Szklarska-Smialowska , "Hydrogen Induced IGSCC of Two Unsensitized Austenitic Stainless Steels in High-Temperature Water, " *Corrosion*, **44**, pp.124-126 (1988).
  - 24 K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, "Cold Work and Temperature Dependence of

- Stress Corrosion Crack Growth rate of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High-Temperature Water,” *Corrosion*, **63**[12], pp.1114-1123 (2007).
- 25 寺地巧, 藤井克彦, 有岡孝司, 「高温水中で生成する SUS316 の表面皮膜および IGSCC き裂先端の分析」, *INSS ジャーナル*, Vol.10, pp.151-162 (2003).
  - 26 P. L. Andresen, P. W. Emigh, M. M. Morra, J. Hickling, “Effects of PWR Primary Water Chemistry and Deaerated Water on SCC,” *Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug., 2005, pp.989-1006.
  - 27 M.L. Castaño Marín, M. S. García Redondo, G. de Diego Velasco, D. Gómez Briceño, “Crack Growth Rate of Hardened Austenitic Stainless Steels in BWR and PWR Environments,” *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Stevenson, WA, Aug. 10-14, 2003, pp.845-854.
  - 28 T. Couvant, L. Legras, C. Poker, F. Vaillant, Y. Brechet, J.M. Boursier, P. Moulart, “Investigation on the Mechanisms of PWSCC of Strain Hardened Austenitic Stainless Steels,” *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Canadian Nuclear Society, Whistler, British Columbia, Aug. 19-23, 2007.
  - 29 T. Couvant, P. Moulart, L. Legras, P. Bordes, J. Capelle, Y. Rouillon, T. Balon, “PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers,” in *Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs - Fontevraud 6*, SFEN, France, September 18-22, 2006.
  - 30 K. Arioka, Y. Kaneshima, T. Yamada, et al., “Influence of Boric Acid, Hydrogen Concentration and Grain Boundary Carbide on IGSCC Behaviors of SUS 316 under PWR Primary Water,” *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Stevenson, WA, Aug. 10-14, 2003, pp.18-26.
  - 31 O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant, T. Couvant, J. Boursier, “SCC of Cold-worked Austenitic Stainless Steels in PWR Conditions,” *Proc. 12th Int. Conf. on*

- Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug., 2005, pp.1049-1059.
- 32 Y. Kaneshima, N. Totsuka, T. Yamada, N. Nakajima, "Influence of Deformation and Ferrite Content on Susceptibility to SCC of Austenitic Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water," *Proc. 10th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Lake Tahoe, Nevada, Aug. 5-9, 2001.
  - 33 M. Hayano, K. Koba, M. Kanzaki, T. Yokoyama, H. Anada, "Effect of Sulfate Ions on Stress Corrosion Crack Propagation in Austenitic Stainless Steels under Modified PWR Primary Conditions," *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Canadian Nuclear Society, Whistler, British Columbia, Aug. 19-23, 2007.
  - 34 S.L. Hong, C. Amzallag, A. Gelpi, "Modeling of Stress Corrosion Crack Initiation on Alloy 600 in Primary Water of PWRs," *Proc. 9th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, Newport Beach, California, Aug. 1-5, 1999, pp.115-122.
  - 35 M. König, K. Norring, K. Gott, T. Glas, "The Influence of Hydrogen Concentration on the PWSCC susceptibility in Alloy 600 in Simulated Primary Water at 330° C," *in Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs - Fontevraud 6*, SFEN, France, September 18-22, 2006.
  - 36 P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia, J. Wilson, "Effect of Dissolved H<sub>2</sub> on SCC of Ni Alloys and Weld Metals," *Proc. Corrosion2009, NACE*, Atlanta, Georgia, March 22-26, 2009, Paper No. 09414.
  - 37 T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, et al., "Comparison of LPSCC Crack Tips of Alloy 132 and Alloy 600 – Influence of Dissolved Hydrogen –, " *Proc. Corrosion2009, NACE*, Atlanta, Georgia, March 22-26, 2009, Paper No. 09413.
  - 38 A. Molander, A. Jenssen, K. Norring, M. Köning, P. Anderson, "Comparison of PWSCC initiation and crack growth data for Alloy 600," *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Berlin, Sep. 15-18, 2008.
  - 39 K. Norring, P. Efsing, P. Andersson, "Influence of Boron and Lithium on the Crack



- Growth Rate of Alloy 600 in PWR Primary Environment,” *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Canadian Nuclear Society, Whistler, British Columbia, Aug. 19-23, 2007.
- 40 P. Efsing, P. Andersson, B. Bengtsson, K. Norring, “The Effect on Environmental Degradation of Nickel Based Alloys and the Structural Integrity as a Consequence of Modern PWR Primary Water Chemistry,” in *Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs - Fontevraud 6*, SFEN, France, September 18-22, 2006.
  - 41 “Effects of B/Li/pH on PWSCC Growth Rates in Ni-base Alloys,” EPRI Final Report 1015008(MRP-217), EPRI (2007).
  - 42 R. J. Jacko, R. E. Gold, “Crack Growth Rates in Primary Side Materials in Elevated pH PWR Water,” *Proc. 12th. Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug. ,2005, pp.925-935.
  - 43 R. B. Rebak, A. R. Mcilree, Z. Szklarska-Smialowska, “Effects of pH and Stress Intensity on Crack Growth Rates in Alloy 600 in Lithiated + Borated water at High Temperatures,” *Proc. 5th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Monterey, California, Aug. 25-29, 1991, pp.511-517.
  - 44 D. Akutagawa, N. Nagata, K. Dozaki, H. Takiguchi, K. Norring, A. Jenssen, A. Molander, “Environmental Mitigation of PWSCC Initiation- Low DH Chemistry for PWR Primary System -,” *Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, American Nuclear Society, Virginia Beach, VA, Aug. 23-27, 2009, pp.926-931.
  - 45 N. Ogawa, T. Nakashiba, M. Yamasa, R. Umehara, S. Okamoto, T. Tsuruta, “PWSCC Susceptibility Tests for Improving Primary Water Chemistry Control,” *Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Amelia Island, FL, Aug. 10-14, 1997, pp.395-401.
  - 46 N. Totsuka, Y. Nisikawa, N. Nakajima, “Influence of Dissolved Hydrogen and Temperature on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Mill Annealed Alloy

- 600,” *Proc. Corrosion2002*, NACE, Denver, Colorado, April 7-11, 2002, Paper No. 02523.
- 47 T. Nakagawa, N. Totsuka, T. Terachi, N. Nakajima, “Influence of Dissolved Hydrogen on Oxide Film and PWSCC of Alloy 600 in PWR Primary Water,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **40**[1], pp.39-43 (2003).
  - 48 D. H. Lister, R. D. Davidson, E. Mcalpine, “The Mechanism and Kinetics of Corrosion Product Release from Stainless Steel in Lithiated High-Temperature Water,” *Corrs. Sci.*, **27**[2], pp.113-140 (1987).
  - 49 R.L. Tapping, R.D. Davidson, E. Mcalpine, D.H. Lister, “The Composition and Morphology of Oxide Films Formed on Type 304 Stainless Steel in Lithiated High-Temperature Water,” *Corrs. Sci.*, **26**[8], pp.563-576 (1986).
  - 50 T. Terachi, K. Arioka, “Influence of Dissolved Hydrogen, Boric Acid and Cr Concentration on Oxide Film of SUS316 under High-temperature Water,” *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, San Francisco, USA, Oct., 2004, pp.128-134.
  - 51 T. Terachi, K. Arioka, “Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **42**[2], pp.225-232 (2005).
  - 52 T. Terachi, K. Arioka, “Characterization of Oxide Film Behaviors on 316 Stainless Steels in High-Temperature Water - Influence of Hydrogen and Oxygen Considerations for Initiation of SCC -,” *Proc. Corrosion2006*, NACE, San Diego, March 12-16, 2006, Paper No. 06608.
  - 53 T. Terachi, T. Yamada, G. Chiba, K. Arioka, “Influence of Cold Work on IGSCC of 316 Stainless Steel in Hydrogenated High-Temperature Water,” *Proc. Corrosion2007*, NACE, Nashville, Tennessee, March 11-15, 2007, Paper No. 07605.
  - 54 T. Terachi, T. Yamada, K. Arioka, S. Lozano-Perez, “Roll of Corrosion in LPSCC of Fe- and Ni-Based Alloys,” *Proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors*, Fukui City, JAPAN, Oct. 22-23, 2007, pp.215-226.
  - 55 T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka, K. Fukuya, “Corrosion Behavior of

- Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water -Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen-,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **45**[10], pp.975-984 (2008).
- 56 T. Terachi, T. Miyamoto, T. Yamada, K. Arioka, “Mechanistic Study of LPSCC of Stainless Steels –Temperature Dependence of Corrosion in Hydrogenated Water,” *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Quebec City, Canada, Oct. 3-7, 2010.
  - 57 S. Lozano-Perez, D. Saxey, T. Terachi, T. Yamada, L. Cervera-Gontard, “3-D Characterization of SCC in Cold Worked Stainless Steels,” *Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, American Nuclear Society, Virginia Beach, VA, Aug. 23-27, 2009, pp.926-931.
  - 58 S. Lozano-Perez, T. Yamada, T. Terachi, M. Schröder, C.A. English, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, B.L. Eyre, “Multi-scale characterization of stress corrosion cracking of cold-worked stainless steels and the influence of Cr content,” *Acta Mater.*, **57**, pp.5361-5381 (2009).
  - 59 T. Couvant, L. Legras, A. Herbelin, A. Musienko, G. Ilevbare, D. Delafosse, G. Cailletaud, J. Hickling, “Development of Understanding of the Interaction Between Localized Deformation and SCC of Austenitic Stainless Steels Exposed to Primary PWR Environment,” *Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, American Nuclear Society, Virginia Beach, VA, Aug. 23-27, 2009, pp.182-194.
  - 60 T. Terachi, N. Totsuka, T. Yamada, et al., “Temperature Dependence of Oxide Film Thickness of Ni-based Alloy in Deaerated High-Temperature Water,” *Proc. Corrosion2010*, NACE, San Antonio, Texas, March 14-18, 2010, Paper No. 10227.



## 第2章 2次系炭素鋼のFACに及ぼすETA注入の影響

### 2-1. 第2章の目的と構成

序論で述べたとおり、第2章ではPWR2次系へのETA注入という水質変更が系統各部のFACによる減肉速度に与える影響について評価する。

PWR2次系の水質は揮発性物質の気液分配や熱分解等により複雑な挙動を示し、水質の測定が難しいことから、系統各部の水質は十分に評価されていない。そのため、まず、ETA注入と従来のAVT条件でのPWR2次系系統各部の水質の変化を把握できるモデル計算手法を新たに開発する。次に系統各部の水質を模擬した条件でFACによる減肉速度を実験的に測定し、水質変更がFACによる減肉速度に与える影響を把握する。さらに、FACによる減肉速度がマグネタイトの溶解度に比例するというモデルの観点から、水質変更がFACによる減肉速度に及ぼす影響を把握する。

第2章の構成は以下のとおりである。

第1節では、PWR2次系へのETA注入という水質変更が系統各部のFACによる減肉速度に与える影響について評価するために必要な内容について論じた。

第2節では、ヒドラジンの熱分解や揮発性物質の気液分配により、複雑な挙動を示すPWR2次系系統各部の水質を把握するため、実機のデータを基に決定したヒドラジンの熱分解定数と各揮発性物質の気液分配係数を組み込んだモデルにより、系統各部の水質を計算するために新たに開発した手法について論じる。

第3節では、モデル計算結果から求めた系統各部の水質での模擬環境で回転円盤試験法により、ETA注入条件とAVT条件でのFACによる減肉速度の変化を把握する。

第4節では、FACによる減肉速度がマグネタイトの溶解度に比例するというモデルの観点から、ETA注入条件とAVT条件のマグネタイトの溶解度の変化を計算により求め、系統各部のFACによる減肉速度の変化を把握する。また、ETA注入によるFAC抑制効果をマグネタイトの溶解度と実験結果を比較し、その差異について論じる。

第5節では、第2章で得られた結果について総括する。

## 2-2. 2次系水質のモデル計算

### 2-2-1. モデル計算のための条件設定

PWR2次系系統各部の水質をマスバランスによるモデル計算により把握する。モデル計算では80万KW級の発電プラントを想定し、出力運転状態の熱平衡線図の流量等を用いる。モデル計算にあたっては、SGでのヒドラジンの熱分解とSGおよび湿分分離加熱器（moisture-separator-and-reheater, MSR）でのヒドラジン、アンモニア、ETAの気液分配を実際の発電プラントのデータを基に考慮する。この手法を新たに開発し、代表的なETA注入条件とAVT条件についての2次系系統各部の水質を計算する。

### 2-2-2. 計算手法

#### ① PWR2次系系統

PWR2次系概要を図 2-2-1に示す。モデル計算は出力80万KWクラスの3ループプラントを用いたが、ループは対称となるため、ループ数を1に簡略化して示してある。図には100%出力運転時の熱平衡線図から主要な部位の流量や温度を併せて示している。

PWR2次系では復水器で蒸気から水に冷却される。2次系冷却水は復水脱塩塔で脱イオンされた後、復水ポンプ出口（Condensate pump）でヒドラジン等薬剤が添加される。低圧および高圧給水加熱器(LP-,HP-Preheater)等で熱交換により温度が上昇するとともに、タービン抽気等ドレインの流入により、流量と水質が変化する。SGで1次系冷却材と熱交換し、温度が約274°Cまで上昇し、大部分は蒸気となってタービンへ、一部はブローダウンとなる。蒸気は高圧タービン（HP Turbine）で仕事をした後、MSRで蒸気となり、低圧タービン（LP Turbine）後、復水器に入る。

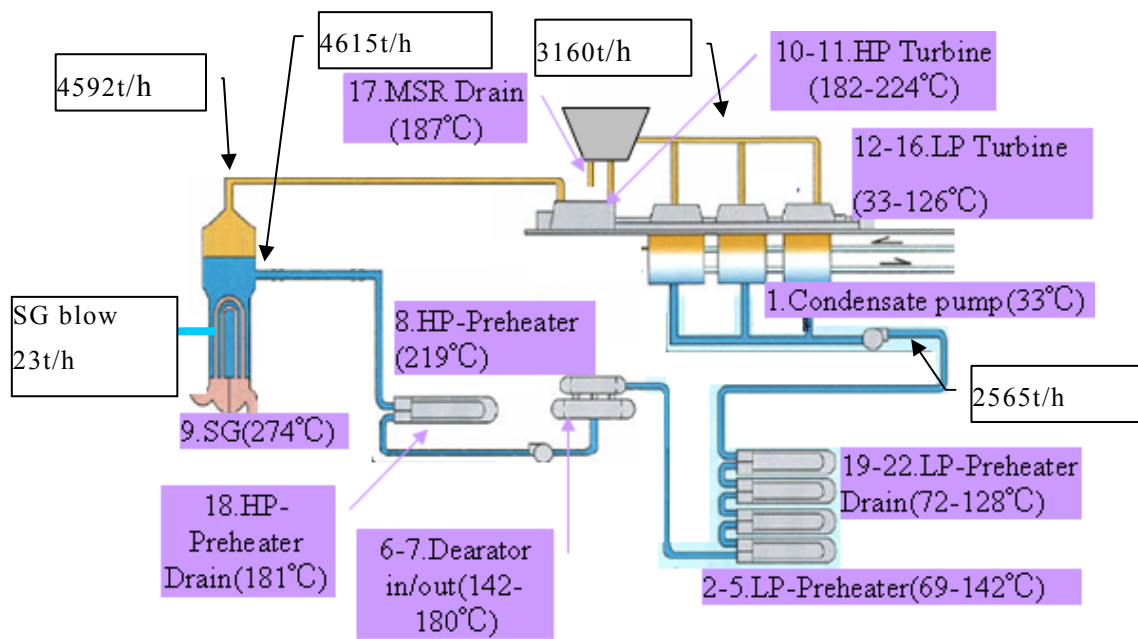


图 2-2-1 PWR2 次系系統概要

## ② モデル計算の前提となる給水水質

PWR2次系の給水中の化学種として考慮したものは、ヒドラジン、アンモニアおよびETAである。AVT条件ではヒドラジンとアンモニアが存在し、ETA注入条件ではヒドラジン、アンモニアおよびETAが存在している。水質はプラントや運転サイクルによって異なる。報告されている給水の水質例を表 2-2-1に示す<sup>1-3)</sup>。AVT条件では給水のヒドラジン濃度が0.1ppm程度で給水のpHは約8.8、給水のヒドラジン濃度0.6ppm程度（高ヒドラジン運転）で給水のpHは約9.2である。一方、ETA注入条件では給水のETA濃度は最大で9ppmであり、ETA濃度が3ppmの場合でもpHは9.5に上昇している。また、AVT条件でも高pHを達成しているプラントもあるが、本研究ではETA注入する前の低いpHのAVT条件と高いpHのETA注入条件での比較を行うことを目的とし、それぞれの代表的な水質として、AVT条件としてはヒドラジン濃度0.1ppm+アンモニア濃度0.4ppmでの水質（pH約9.2）を、ETA注入条件としてヒドラジン濃度0.1ppm+ETA9ppm（pH約9.8）の水質を選定した。報告されているデータには、アンモニア濃度の記載がないため、別途入手した運転実績からAVT条件での給水アンモニア濃度を0.4ppmとした。

表 2-2-1 PWR2 次系給水水質の例 <sup>1-3)</sup>

給 水 処 理	プラント	サイクル	ヒドラジン (ppm)	ETA (ppm)	pH at 25° C
AVT	a	12	0.11	—	8.8
AVT	a	13	0.14	—	8.8
AVT	a	14	0.14	—	8.9
AVT <sup>*1</sup>	b	6	0.58	—	9.2
AVT <sup>*1</sup>	b	7	0.60	—	9.2
AVT <sup>*1</sup>	b	8	0.57	—	9.2
AVT <sup>*1</sup>	c	1	0.57	—	9.2
AVT <sup>*1</sup>	c	2	0.34	—	9.3
ETA	美浜 2 号	—	0.2	3	9.5
ETA	高浜 1 号	—	—	9	—

\*1:高ヒドラジン運転時AVT



### ③ マスバランスの考え方

対象とする系統各部としては、FACによる減肉が問題となる炭素鋼を使用して  
いる部位の中から、主要な部位22か所を選定した。

系統各部のマスバランスは以下のように計算した。系統Aが系統BおよびCに分  
岐する場合、流量をそれぞれ  $F_A$ 、 $F_B$ 、 $F_C$ 、化学種の濃度をそれぞれ  $C_A$ 、 $C_B$ 、 $C_C$   
とするとマスバランスは(1)式で表すことができる。

$$F_A \cdot C_A = F_B \cdot C_B + F_C \cdot C_C \quad (1)$$

流量は熱平衡線図に示された値を用いた。また、熱平衡線図にはエンタルピー  
や圧力も記載されており、これらの熱平衡線データから二相流下の蒸気と水の量  
を評価した。二相流下での液相と気相の化学種の濃度比は、気液分配係数を用い  
て計算した。濃度の初期値としては、先に仮定した代表的な給水の化学種の濃度  
を用い、以降下流の化学種の量（流量×濃度の総和）がSGにおけるヒドラジンの  
熱分解を除き、マスバランスが成立するとして化学種の濃度を計算した。

濃度は先に仮定した代表的な給水水質を初期値とし、以降下流の濃度をマスバ  
ランスから化学種の熱分解と気液分配を考慮して計算した。

### ④ 熱分解定数および気液分配係数

プラント運転温度では、給水に含まれているアンモニアは安定であり、ヒドラ  
ジンは熱分解を起こす。また、分解生成物である有機物の測定結果<sup>3)</sup>からETAの熱  
分解量は小さいと考えられる。そのため、本研究ではヒドラジンのみがSGで(2)  
式に示す反応で熱分解を起こすとした。



この熱分解定数を $\lambda$ とするとヒドラジン濃度の時間依存は一般的な反応速度論  
の一次反応と仮定して(3)式で表される。ここで  $t$  は時間、 $C_0$  は  $t=0$  での濃度、 $C(t)$   
は時間  $t$  での濃度を表す。

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

ヒドラジン、アンモニアおよびETAは揮発性物質であり、それぞれが、SGや

MSRで気液分配を起こす。気液分配係数 $K_D$ は気相中と液相中の濃度をそれぞれ $C_{V,X}$ および $C_{L,X}$ とすると(4)式で示される。ここでXは対象とする化学種であり、ヒドラジン、アンモニアおよびETAのいずれかを示す。

$$K_D = C_{V,X} / C_{L,X} \quad (4)$$

水質のモデル計算する上でSGでのヒドラジンの熱分解定数 $\lambda$ とSGおよびMSRでのヒドラジン、アンモニアおよびETAの気液分配係数 $K_D$ を決定する必要がある。このため文献値<sup>4)</sup>と実発電プラントでの測定値から $\lambda$ および $K_D$ の想定される範囲として、 $\lambda$ は0.3～0.4/分および $K_D$ としてヒドラジンは0.1～0.4、アンモニアは1.6～4.6、ETAは0.1～0.5とした。この $\lambda$ および $K_D$ をパラメータとし、別途入手した実発電プラントでの水質の測定結果と水質のモデル計算結果を比較し、 $\lambda$ および $K_D$ のパラメータフィッティングを行った。実発電プラントの水質測定結果として、水質を変化（ETAでは0.1～1.44ppmの6段階）させながら9か所のサンプリングポイントで測定したデータを用いた。

### 2-2-3. モデル計算結果

(3)式および(4)式の $\lambda$ および $K_D$ をパラメータとし、実発電プラントの水質の測定値と計算値を比較することにより、 $\lambda$ および $K_D$ のパラメータフィッティングを実施した結果、 $\lambda$ および $K_D$ の値として表 2-2-2 に示す結果を得た。

これらの $\lambda$ および $K_D$ を用いたヒドラジン、ETA、アンモニア濃度の計算値と実発電プラントの測定値を比較した結果を図 2-2-2 に示す。計算値と測定値はよい相関にあり、 $\lambda$ および $K_D$ のパラメータフィッティングを用いたマスバランスによる計算で2次系水質を十分な精度で計算できることがわかった。

この計算手法を用い、AVT 条件および ETA 注入条件の給水条件としてそれぞれ 0.1ppm ヒドラジン+0.4ppm アンモニア、0.1ppm ヒドラジン+9ppmETA での2次系系統各部の水質を求めた結果を図 2-2-3 に示す。系統各部で水質が異なる分布をしていることがわかる。二相流領域においては、液相部の水質を示している。気液分配により、二相流域の液相部ではアンモニア濃度は低下し、ETA 濃度は上昇していることがわかる。

表 2-2-2 SG および MSR における $\lambda$ および $K_D$ （最適値）

		SG	MSR
$\lambda/\text{min.}$		0.3	—
$K_D$	ヒドラジン	0.3	0.12
	アンモニア	1.9	3.4
	ETA	0.36	0.23

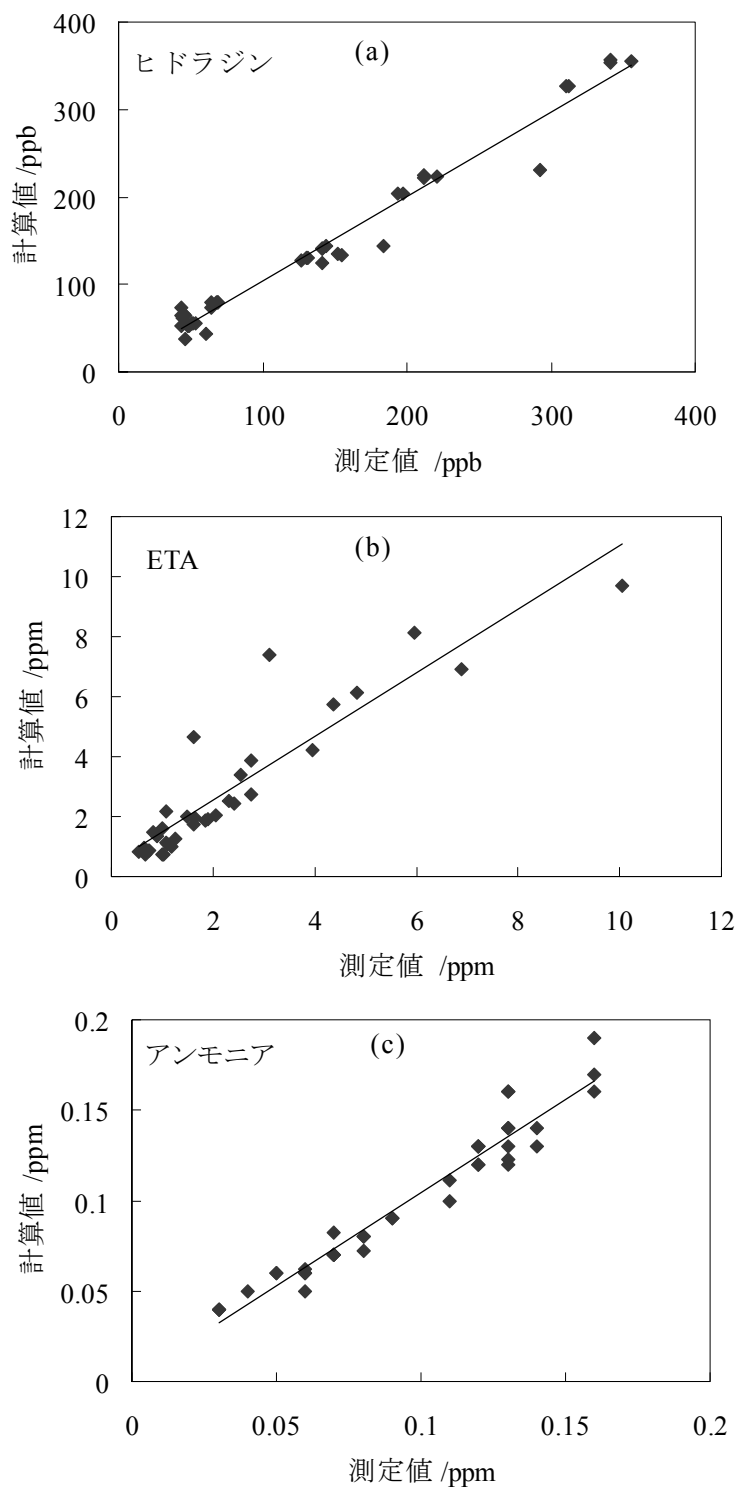


図 2-2-2 水質 ((a)ヒドラジン, (b)ETA, (c)アンモニア) の  
計算値と測定値の比較

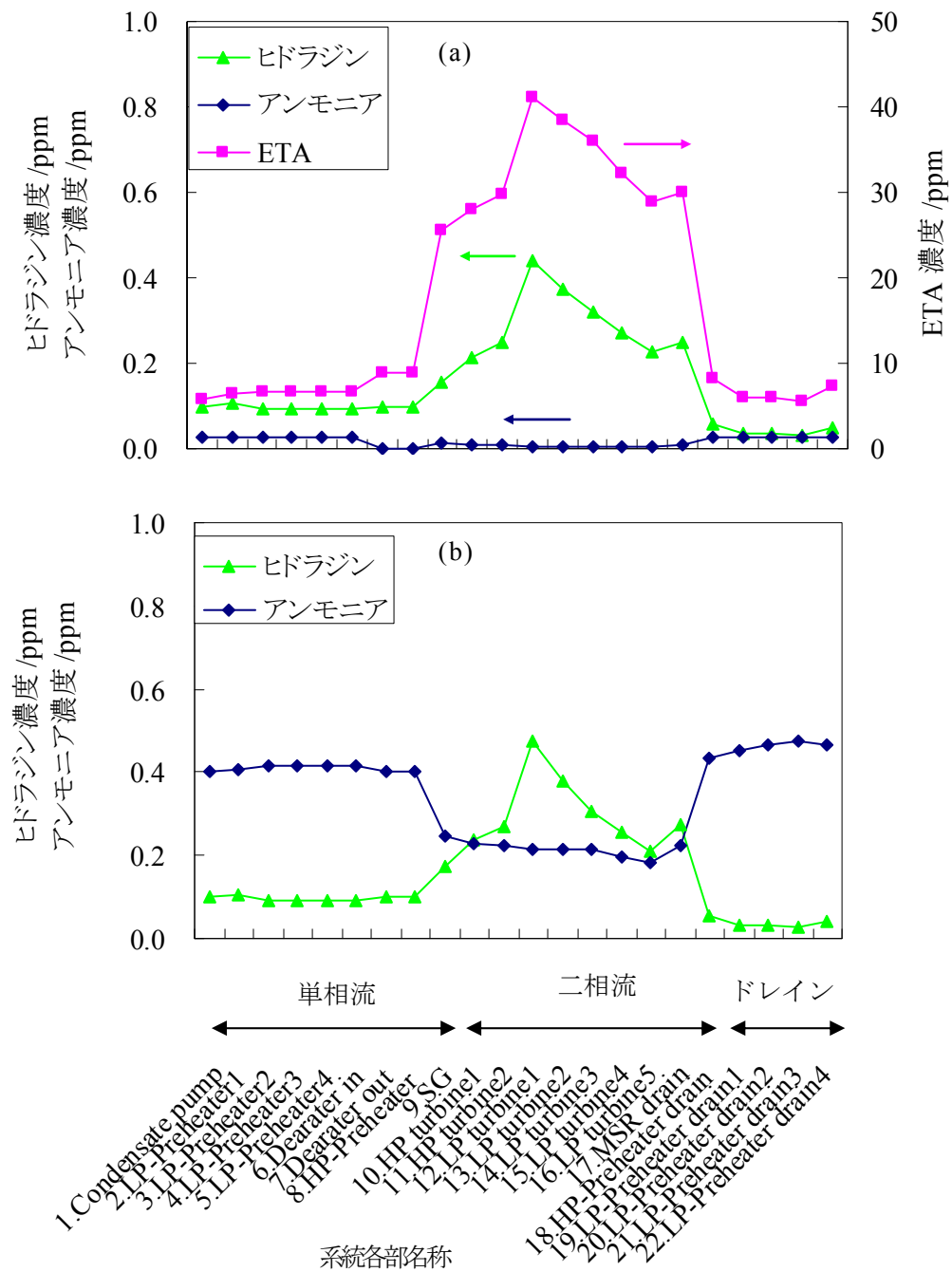


図 2-2-3 ETA 注入条件 (a) と AVT 条件 (b) での系統各部水質

#### 2-2-4. 考察

SG でのヒドラジンの熱分解定数と各揮発性物質の SG および MSR での気液分配係数を与え、マスバランスにより系統各部の水質を評価する手法を開発し、実プラントでの水質測定データと計算結果を比較した結果、図 2-2-2 に示すようによい相関を示し、本手法により PWR2 次系水質は十分な精度で評価できると考えられる。

図 2-2-3 にみられるように、PWR2 次系の水質はヒドラジンの熱分解とヒドラジン、アンモニアおよび ETA といった揮発性物質の気液分配により、特に SG 以降で複雑な挙動を示す。ETA 注入条件での ETA 濃度の変化については、給水の ETA 濃度は 9ppm であるが、SG での ETA 気液分配係数は 0.36 であり、SG で ETA は濃度約 26ppm まで濃縮する。二相流域では液相側に ETA が多く分配することにより、二相流域液相部の ETA 濃度が高くなる。ヒドラジン濃度の変化についても ETA と同様の傾向を示す。一方、アンモニアは SG での気液分配係数が 1.9 であり、ETA やヒドラジンと逆の傾向を示し、SG では濃縮せず、二相流域では気相側にアンモニアが多く分配することにより、二相流域液相部のアンモニア濃度が低くなる。AVT 条件でのアンモニアとヒドラジンの挙動についても、ETA 注入条件でのアンモニアとヒドラジンの挙動と傾向は同じで、アンモニアは二相流域の液相部で濃度が低下する傾向がみられる。

ETA 注入条件と AVT 条件で計算された水質を基に系統各部の pH を計算した結果を図 2-2-4 に示す。図には温度 25°C での pH (pH at 25°C) と系統各部の温度での pH (pH<sub>T</sub>) を併せて示す。いずれの温度でも給水 ETA 濃度 9ppm となる ETA 注入条件の方が給水アンモニア濃度 0.4ppm となる AVT 条件よりも系統各部の pH は高く、ETA 注入による 2 次系系統各部の高 pH 化が期待できる。また 25°C の pH を比較すると ETA 注入条件では二相流域で pH が上昇し、ETA 注入の高 pH 化は特に二相流域での効果大きい。この高 pH の効果は ETA がアンモニアに比べて気相に分配しにくいため、二相流域では液相側に多く分配することによるものであると考えられる。

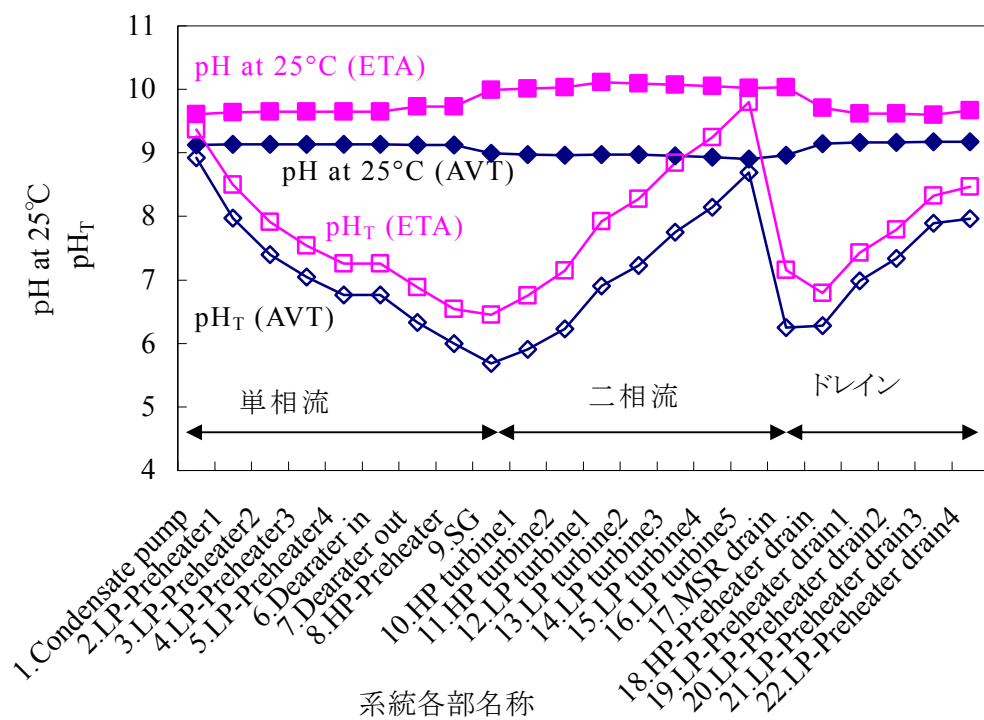


図 2-2-4 ETA 注入条件と AVT 条件の系統各部 pH の比較





## 2-3. ETA 注入条件と AVT 条件での FAC による減肉速度の測定

### 2-3-1. 試験方法の選定等

FACによる減肉速度の評価には模擬ループを用い、試験片の重量変化や電気抵抗値の変化等から評価する手法も知られている<sup>5)</sup>が、本研究では比較的簡便に実施できる回転円盤試験により評価することとした。回転円盤試験は所定の環境中で円盤状の試験片を高速で回転させることにより、高流速条件を模擬するものであり、試験後の試験片の重量変化からFACによる減肉速度を評価する。回転円盤試験によりFACによる減肉速度を評価することの妥当性については、材料、温度、pH、回転円盤周速度、試験時間等を変化させて試験を行い、その影響が大規模な試験ループを用いたKastnerの報告と同様であり、問題ないことをMurataらが報告している<sup>6)</sup>。

また、試験では温度、ヒドラジン、アンモニア、ETAの濃度を変化させて影響を調べることにした。なお、モルフォリンには化学種の効果があるという報告<sup>5)</sup>もあり、1条件のみモルフォリンの影響を調べた。

### 2-3-2. 試験方法

試験体の材料は炭素鋼とした。炭素鋼は減肉が多くおこっている PWR2 次系配管に多く用いられている。試験に用いた炭素鋼の化学組成を表 2-3-1 に示す。FACによる減肉の感受性が高いと考えられるクロム濃度の低い（0.02wt%）材料を用いた。試験体の寸法および回転円盤試験系統概要を図 2-3-1 に示す。試験体の直径と厚さはそれぞれ 275mm および 3mm とした。この試験体の回転速度は最外周で周速 35m/s とした。実発電プラント単相流での流速は早くても 6m/s であるが、流れの乱れた場所での高い FAC による減肉速度を模擬するために速い回転速度とした。試験片と壁までの距離を代表長さとする、レイノズル数は約  $10^6$  と評価され、乱流域の条件を模擬している。また、実機復給水配管でのレイノズル数は約  $10^6 \sim 10^7$  であり、実機で FAC が生じる条件に相当している。

溶出した鉄による試験への影響を避けるため、系統水はワンスルーで系外へ排出した。系統水は水質調整タンクで所定の水質に調整後、ヒーターで所定の温度に昇温し、試験部に  $5\text{dm}^3/\text{h}$  の流量で試験部に供給した。この流量は試験部の体積約  $2\text{dm}^3$  から考えて十分な流量として選定した。

FAC による減肉速度( $J$ )は(5)式に示すように、試験前の試験体重量( $W_0$ )から試験後の重量( $W$ )を差し引き、試験時間( $t_{test}$ )で除することにより求めた。

$$J = (W_0 - W) / t_{test} \quad (5)$$

試験時間は Murata らの試験により実績のある 100 時間とした。なお、試験後の重量は酸化皮膜除去後の重量とした。酸化皮膜は酸洗液(5% $\text{HCl}$ +0.5%イビット 2 S)を使って 60°C、10 分間の条件で除去した。

回転円盤試験を実施した水質の一覧を表 2-3-2 に示す。水質は、2 章の 3 項に示したモデル計算により求めた系統各部の水質のうち、代表的な部位として、

- ・ 復水ポンプ出口 (No.1,Run1,2)
- ・ 低圧第 2 給水加熱器出口 (No.2,Run3,4)
- ・ 低圧第 4 給水加熱器出口 (No.5,Run5,6)
- ・ 脱気器出口 (No.7,Run7,8)
- ・ 高圧第 6 給水加熱器出口 (No.8,Run11,12)
- ・ SG (No.9,Run15,16)
- ・ 第 1 高圧タービン抽気 (No.10,Run13,14)
- ・ MSR ドレイン液相部 (No.17,Run9,10)

の 8 か所とし、それぞれ AVT 条件および ETA 注入条件での水質を選定した。なお、カッコ内の No.は図 2-2-1 における系統部位に対応し、Run は表 2-3-2 における水質に対応する。また、化学種の効果をみるため、180°C でアンモニア、ETA、モルフォリンにより pH を変化させて FAC による減肉速度の変化を評価した (Run17~21)。

表 2-3-1 試験材料の化学組成

weight%									
C	Si	Mn	P	S	N	Ni	Cr	Cu	Fe
0.002	Tr.	0.05	0.004	0.002	0.0025	0.01	<b>0.02</b>	0.01	Bal.

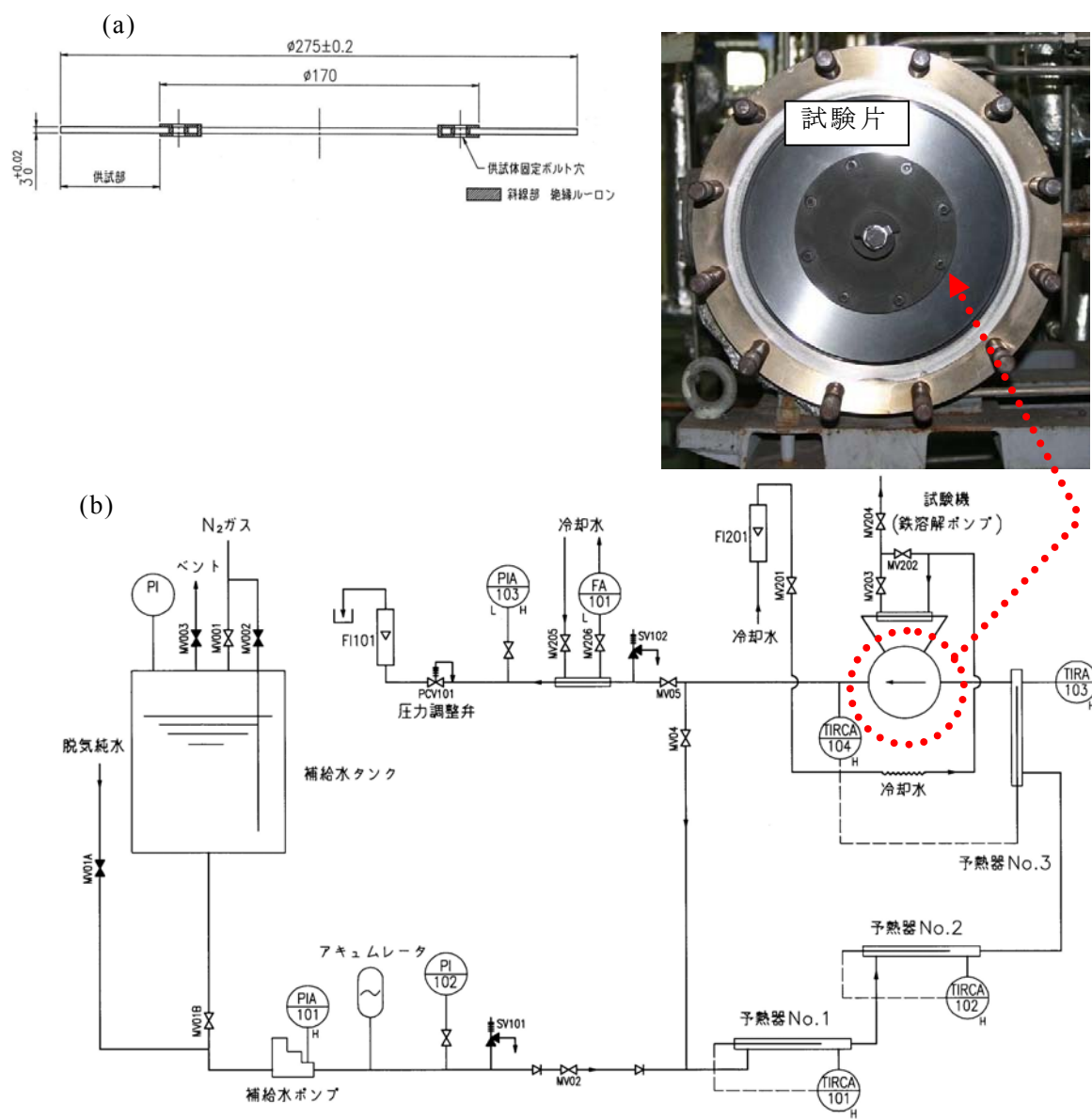


図 2-3-1 FAC 試験片寸法 (a) および試験系統 (b)

表 2-3-2 回転円盤試験の水質条件

Run	温度 (°C)	ヒドラジン (ppm)	アンモニア (ppm)	ETA (ppm)	モルフォリン (ppm)	系統名称
1	33	0.1	0.4	-	-	1.復水ポンプ出口
2	33	0.1	0.03	5.7	-	
3	99	0.1	0.4	-	-	3.低圧第2給水加熱器 出口
4	99	0.1	0.03	6.7	-	
5	142	0.1	0.4	-	-	5.低圧第4給水加熱器 出口
6	142	0.1	0.03	6.7	-	
7	180	0.1	0.4	-	-	7.脱気器出口
8	180	0.1	0.03	9	-	
9	181	0.41	0.22	-	-	17.MSRドレイン
10	181	0.37	0.01	29.9	-	
11	219	0.1	0.4	-	-	8.高圧第6給水加熱器 出口
12	219	0.1	0.03	9	-	
13	224	0.24	0.23	-	-	10.第1高圧タービン 抽気
14	224	0.1	0.01	28	-	
15	274	0.17	0.26	-	-	9.SG
16	274	0.1	0.01	26	-	
17	180	0.1	10	-	-	化学種の効果
18	180	0.1	-	0.5	-	
19	180	0.1	-	4	-	
20	180	0.1	1.8	-	-	
21	180	0.1	-	-	5	

### 2-3-3. 試験結果

試験後の試験体の表面の外観の例を図 2-3-2 に示す。試験体はマグネタイトの皮膜に覆われ、FAC でよくみられるうろこ状の損耗痕がみられる。また半径方向の中心に近い（周速が低下する）ほど、損耗痕が減少しており、流速の依存性がみられる。

回転円盤試験での FAC による減肉速度の測定結果を図 2-3-3 に示す。水質条件は表 2-3-2 のうち、代表的な 2 次系系統各部として選定した 8 か所の AVT 条件および ETA 注入条件（Run1～16）である。復水ポンプ出口条件および SG 条件以外では ETA 注入条件で FAC による減肉速度が大きく低下しているが、復水ポンプ出口条件および SG 条件においては、FAC による減肉速度が AVT 条件と ETA 注入条件で、ほぼ同等の結果が得られた。

FAC による減肉速度に及ぼす化学種の影響を見るために、180°C で ETA およびアンモニア濃度を変えて FAC による減肉速度を測定した結果を図 2-3-4 に示す。図にはモルフォリン添加の結果についても示した。水質条件は表 2-3-2 のうち、180°C での試験(Run7～10,17～21)である。ETA およびアンモニアについては同一の  $\text{pH}_T$  依存性を示しており、化学種の効果はみられなかった。1 点だけのデータではあるが、モルフォリンについては同一の  $\text{pH}_T$  の ETA やアンモニアのデータから離れ、若干高い FAC による減肉速度を示した。

本研究で測定した回転円盤試験での FAC による減肉速度は温度範囲が 33～274°C である。図 2-3-3 の結果を温度で整理した結果を図 2-3-5 に示す。水質が異なっている条件での FAC による減肉速度ではあるが、AVT 条件では FAC による減肉速度は明確な釣鐘型の温度ピークがみられ、その温度ピークは約 180°C である。一方、ETA 注入条件では AVT 条件ほど明確ではないが、温度ピークが 220°C 以上に存在するよう見える。水質が異なることの影響は後ほど考察する。

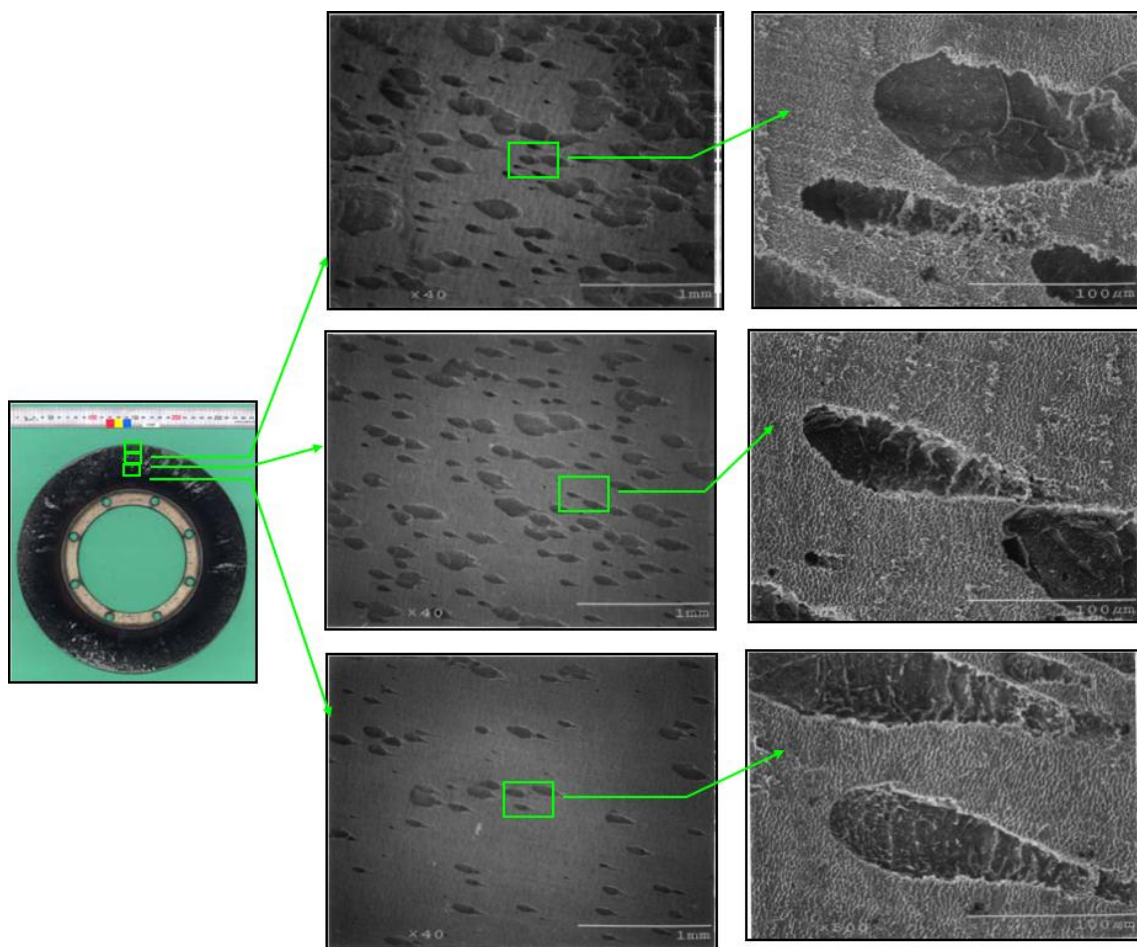


図 2-3-2 回転円盤試験後の試験片外観  
(0.4ppm アンモニア+0.1ppm ヒドラジン, 180°C)

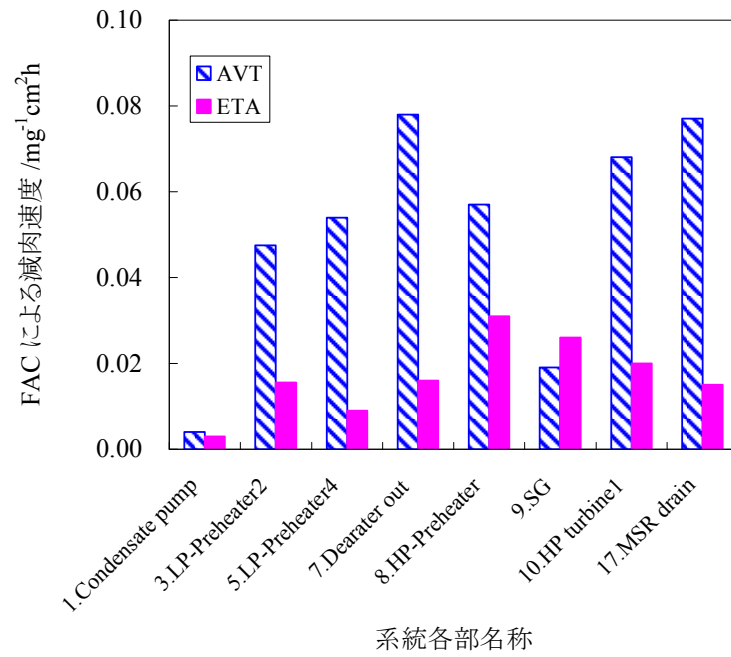


図 2-3-3 回転円盤試験での FAC による減肉速度

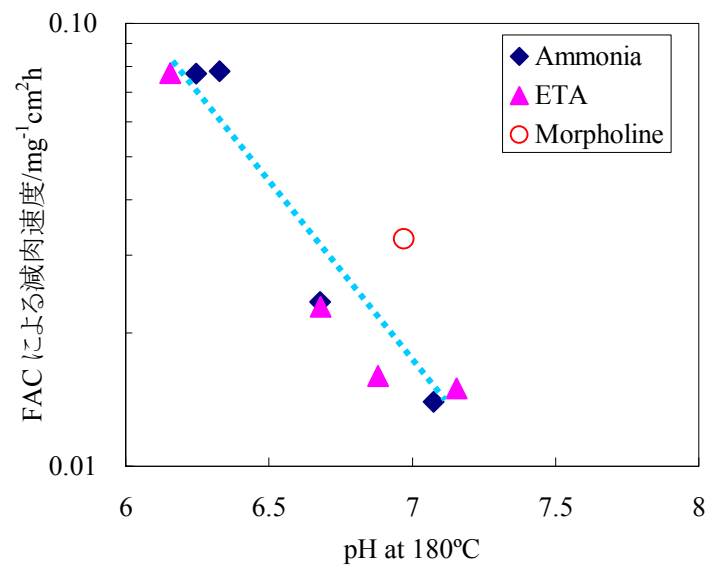


図 2-3-4 FAC による減肉速度に及ぼす化学種の効果

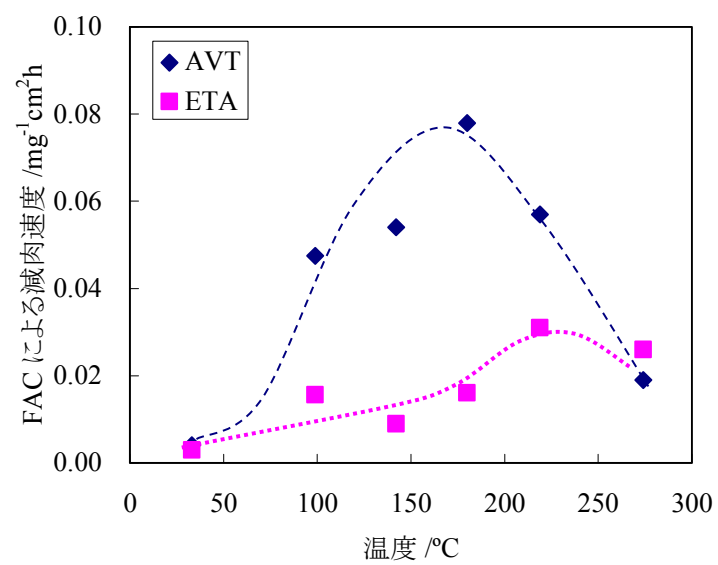


図 2-3-5 FAC による減肉速度の温度依存性



#### 2-3-4. 考察

図 2-3-2 に示すように、回転円盤試験後の試験片には、FAC によくみられるうろこ状の損耗痕がみられ、かつ、周速が速い外周部で損耗痕の数が増加している。このことより、損耗痕が周速の影響を受けていると考えられ、本研究の回転円盤試験条件が FAC を模擬できていると考えられる。

回転円盤試験の結果からは前出の図 2-3-3 に示したように、FAC による減肉速度は SG を除き、ほとんどの ETA 注入条件で AVT 条件より低下している。これは前出の図 2-2-4 に示したように、ETA 注入により系統各部の水質が高 pH 化し、系統各部の FAC による減肉速度を低下させたことによると考えられる。なお、SG での FAC による減肉速度は ETA 注入条件と AVT 条件で差は小さく、ほぼ同等であると考えられる。即ち、9ppm の ETA 注入は系統全体において FAC による減肉速度の抑制に効果があると考えられる。ただし、ETA 注入では FAC による減肉速度の抑制効果が小さい部位があることに注意する必要がある。

ETA 注入が FAC による減肉速度の抑制効果の小さい部位としては復水ポンプ出口と SG がある。前出の図 2-3-5 に示したように、FAC による減肉速度は ETA 注入条件、AVT 条件共に釣鐘型の温度依存性を示す。復水ポンプ出口は温度が 33°C と低く、マグネタイト溶出の反応速度が小さいため、回転円盤試験では ETA 注入条件と AVT 条件で、ほぼ同等の FAC による減肉速度が測定されたと考えられる。一方 SG については、温度が 274°C であり、ETA 注入の効果が少ない理由については、マグネタイトの溶解度の観点等から、次節で考察する。

図 2-3-5 に示した回転円盤試験での FAC による減肉速度の温度依存性においては、系統各部で水質が異なり、厳密には水質一定条件での温度依存性を示したものではない。しかしながら、前出の図 2-2-3 に示したように低圧第 2 給水加熱器 (LP-Preheater2) 出口から高圧給水加熱器 (HP-Preheater) 出口までは水質の変動は小さい。このため、AVT 条件では約 180°C に温度ピークを示し、ETA 注入条件での温度ピークはより高温で 220°C 以上であるといえると考えられる。

前出の図 2-3-4 に示したように、180°C で pH を変化させてもアンモニアと ETA で FAC による減肉速度に顕著な差は認められなかった。このことより、少なくとも 180°C では FAC による減肉速度にアンモニアと ETA では化学種の効果はないと考えられる。このことは、ETA 注入条件においても、FAC による減肉速度を

抑制する理由としては、AVT 条件と同様に pH を上昇させる効果が支配的であるためと考えられる。

## 2-4. マグネタイトの溶解度に基づく FAC による減肉速度の検討

### 2-4-1. マグネタイトの溶解度と FAC

PWR2 次系のように高温の脱気水と接する炭素鋼表面は(6)式で示す Schikorr 反応で生じるマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 皮膜で覆われている<sup>1)</sup>。



FAC はこの炭素鋼表面に生成したマグネタイトの溶出が流れにより促進される現象である。ある水質条件におけるマグネタイト皮膜と接する水での Fe イオン濃度、即ちマグネタイトの溶解度を  $C_s$ 、バルク水での Fe イオン濃度を  $C_b$  とし、物質移動係数を  $k$  とすると、マグネタイトの溶出速度、即ち FAC による減肉速度  $J$  については、(7)式に示すように、 $(C_s - C_b)$  と  $k$  の積で表されるモデルが知られている<sup>7)</sup>。

$$J = k \cdot (C_s - C_b) \quad (7)$$

このモデルではマグネタイトの溶解度が高い水質ほど減肉速度が速くなる。モデルの概要は第 1 章の図 1-2-2 に示した。さらに  $C_b$  が  $C_s$  に比べて十分に低い場合は(8)式のように近似できる。

$$J = k \cdot C_s \quad (8)$$

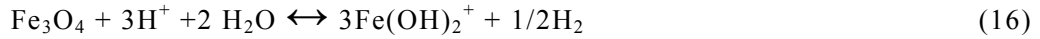
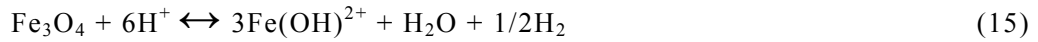
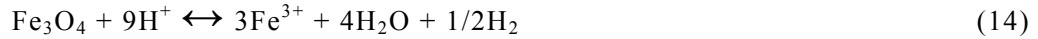
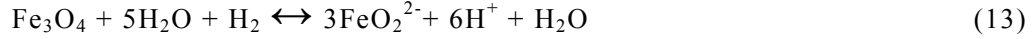
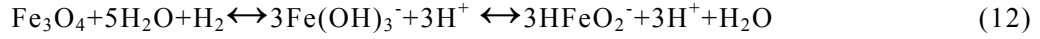
AVT 条件と ETA 注入条件では物質移動係数は変化しないと考える。本節では、2 次系系統各部の AVT 条件および ETA 注入条件の水質でのマグネタイトの溶解度を評価し、FAC による減肉速度がマグネタイトの溶解度に比例するというモデルのもとで FAC による減肉速度の変化を評価し、回転円盤試験の結果と比較する。

また、FAC による減肉速度低下率 (FAC rate reduction ratio,  $R_{\text{ETA/AVT}}$ ) を(9)式で示すように定義し、ETA 注入条件と AVT 条件で比較する。ここで  $J_{\text{ETA}}$ ,  $J_{\text{AVT}}$ ,  $C_{s,\text{ETA}}$ ,  $C_{s,\text{AVT}}$  はそれぞれ ETA 注入条件および AVT 条件での FAC による減肉速度、ETA 注入条件および AVT 条件でのマグネタイトの溶解度である。

$$R_{\text{ETA/AVT}} = J_{\text{ETA}}/J_{\text{AVT}} = C_{s,\text{ETA}}/C_{s,\text{AVT}} \quad (9)$$

#### 2-4-2. マグネタイトの溶解度の計算方法

マグネタイトの主な溶解反応としては次の(10)~(16)式が考えられる。



それぞれに平衡定数  $K$  が定義され、例えば(10)式の平衡定数  $K_1$  は(17)式で示される。 $[\text{Fe}^{2+}]$ と $[\text{H}^+]$ はそれぞれのイオン濃度、 $P_{\text{H}_2}$ は水素分圧である。

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^6 \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (17)$$

熱力学より平衡定数  $K$  と反応のギブス自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  の間には(18)式の関係が成立する。

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (18)$$

ここで  $R$  はガス定数、 $T$  は絶対温度である。(17)式の場合は(18)式と  $p\text{H} = -\log[\text{H}^+]$  より、 $\text{Fe}^{2+}$ イオンの濃度は(19)式で示され、溶存水素の分圧と高温での  $p\text{H}$  と  $\Delta G^0$ を求めればよいことがわかる。求めた  $\text{Fe}^{2+}$ イオン濃度を用いて、平衡定数を決定することができる。

$$\log[\text{Fe}^{2+}] = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta G^0}{2.3026RT} - 2p\text{H} + \frac{1}{3} \log P_{\text{H}_2} \quad (19)$$

(11)-(16)式についても同様にして、平衡定数を決定することができる。

溶存水素の分圧  $P_{\text{H}_2}$ は溶液中の溶存水素のモル分率を  $\chi$ 、比例定数を  $K_H$  とするとヘンリーの法則により(20)式で示される。なお、溶存水素のモル分率は別途入手した測定値を用いた。

$$P_{\text{H}_2} = K_H \cdot \chi \quad (20)$$

(19)式の場合の  $\Delta G^0$  は  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2$  の標準生成ギブスエネルギーをそれぞれ  $G_1^0$ 、 $G_2^0$ 、 $G_3^0$ 、 $G_4^0$ 、 $G_5^0$  とすると(21)式で示される。

$$\Delta G^0 = 3G_1^0 + 4G_2^0 - G_3^0 - 6G_4^0 - G_5^0 \quad (21)$$

ある温度  $T$  での  $\Delta G^0(T)$  は(22)式で示される。

$$G^0(T) = G^0(298) + \int_{298}^T C_p^0(T) dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT - (T - 298)S^0(298) \quad (22)$$

ここで  $C_p^0(T)$  は定圧比熱であり、 $C_p^0(T)$  の得られないイオン種については Criss-Cobble の corresponding 理論<sup>8)</sup>に基づき(23)、(24)および(25)式から計算した。

$$C_p^0 \Big|_{298}^T = \frac{S_{abs}^0(T) - S_{abs}^0(298)}{\ln \frac{T}{298}} \quad (23)$$

$$S_{abs}^0(T) = A(T) + B(T) \cdot S_{abs}^0(298) \quad (24)$$

$$S_{abs}^0(T) = S_{conv}^0(T) - 20.92 \cdot Z \quad (25)$$

ここで、 $S_{abs}^0(T)$ 、 $S_{conv}^0(T)$ 、 $Z$  はそれぞれ絶対エントロピー、エントロピー、イオンの電荷であり、 $A(T)$  および  $B(T)$  はイオン種によって定まる定数である。 $A(T)$  および  $B(T)$  については高温でのデータがないため、温度 473K 以上でも(24)式の直線関係が成り立つと仮定して計算した。

### 2-4-3. 計算結果

図 2-2-3 に示した AVT 条件および ETA 注入条件の水質計算結果を用いて、2-4-2 項に示した計算式により求めたマグネタイトの溶解度を図 2-4-1 に示す。AVT 条件では系統各部でマグネタイトの溶解度が変動し、特に二相流域で高いマグネタイトの溶解度を示す。一方、ETA 注入条件では系統各部のマグネタイトの溶解度の変動は小さく、いずれの部位においても AVT 条件に比べて低下しているのがわかる。なお、二相流域においては、第 1 節で評価した化学種の気液分配係数およびヒドラジンの熱分解を考慮したマスバランス計算により、気相および液相の水質を計算し、配管内面が当該液相に十分に覆われると仮定して液相のマグネタイトの溶解度から評価した。

計算されたマグネタイトの溶解度と第 2 節で測定した FAC による減肉速度の関

係を図 2-4-2 に示す。マグネタイトの溶解度の増加により、FAC による減肉速度が増加する傾向がみられる。しかし、マグネタイトの溶解度が高いにも関わらず、FAC による減肉速度が低いデータもみられる。

このデータの乖離を調べるために、ETA 注入条件と AVT 条件での FAC による減肉速度の低下率を温度で整理して、測定値とマグネタイトの溶解度からの計算結果を比較した。測定値とマグネタイトの溶解度からの計算結果から求めた FAC による減肉速度の低下率をそれぞれ、 $RJ_{ETA/AVT}$  および  $RC_{ETA/AVT}$  とし、(26)式および(27)式で定義した。また、 $RJ_{ETA/AVT}$  と  $RC_{ETA/AVT}$  の比を FAC による減肉速度の低下率の比  $R_{J/C}$  として(28)式で定義した。

$$RJ_{ETA/AVT} = \frac{J_{ETA}}{J_{AVT}} \quad (26)$$

$$RC_{ETA/AVT} = \frac{C_{S,ETA}}{C_{S,AVT}} \quad (27)$$

$$R_{J/C} = \frac{RJ_{ETA/AVT}}{RC_{ETA/AVT}} \quad (28)$$

$RJ_{ETA/AVT}$ 、 $RC_{ETA/AVT}$  および  $R_{J/C}$  を温度で整理して比較したものを図 2-4-3 に示す。FAC による減肉速度の低下率において、測定値とマグネタイトの溶解度から評価した計算値に乖離がみられるのは高温部と低温部であることがわかる。

この一因としては、温度によっては、マグネタイトの溶出反応速度が律速になっていることによると推定される。

このことより、FAC による減肉速度をマグネタイトの溶解度の計算値から評価する方法の精度を上げる有効な手段の 1 つとして、温度により補正をする方法が考えられる。 $R_{J/C}$  を温度の関数として 2 次式による近似を行うと、(29)式に示す  $R_{J/C}(T)$  を得た。

$$R_{J/C}(T) = 0.000130 \cdot T^2 - 0.0417 \cdot T + 4.2741 \quad (29)$$

これより、各温度における ETA 注入による FAC による減肉速度低下率  $R'_{ETA/AVT}$  は、 $R_{J/C}(T)$  と  $RC_{ETA/AVT}$  を用いて(30)式で評価できる。

$$R'_{ETA/AVT} = R_{J/C}(T) \cdot RC_{ETA/AVT} \quad (30)$$

(30)式を用い、系統各部の ETA 注入による FAC による減肉速度低下率  $R'_{ETA/AVT}$  を評価した結果を図 2-4-4 に示す。ETA 注入により、系統各部の FAC による減肉速度が 0.1～0.8 程度に低下すると評価された。

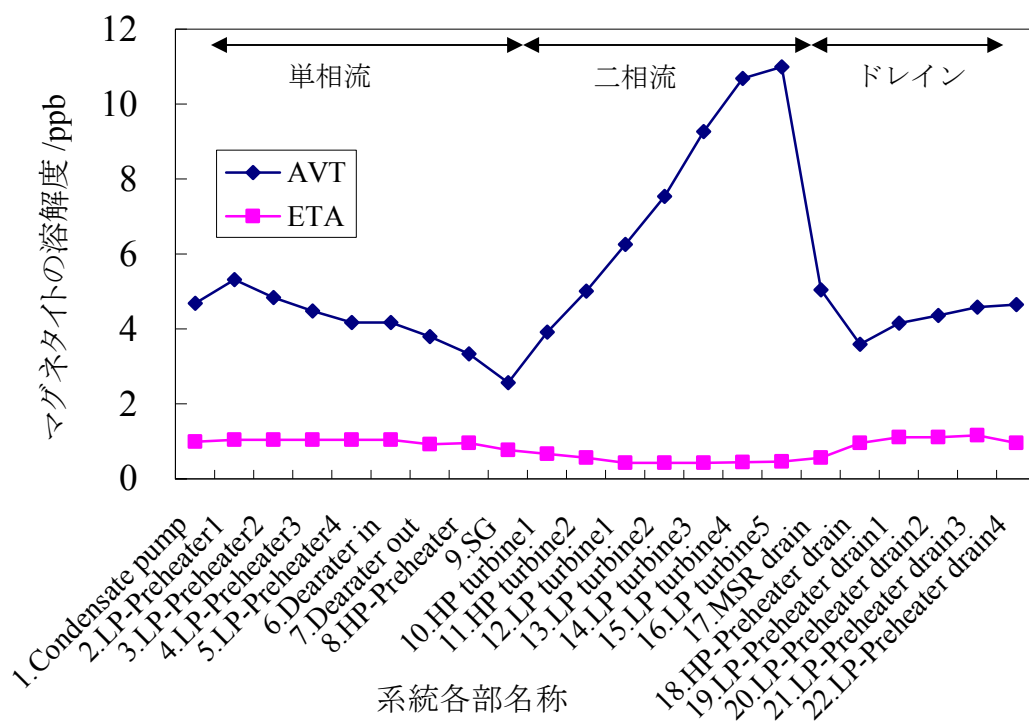
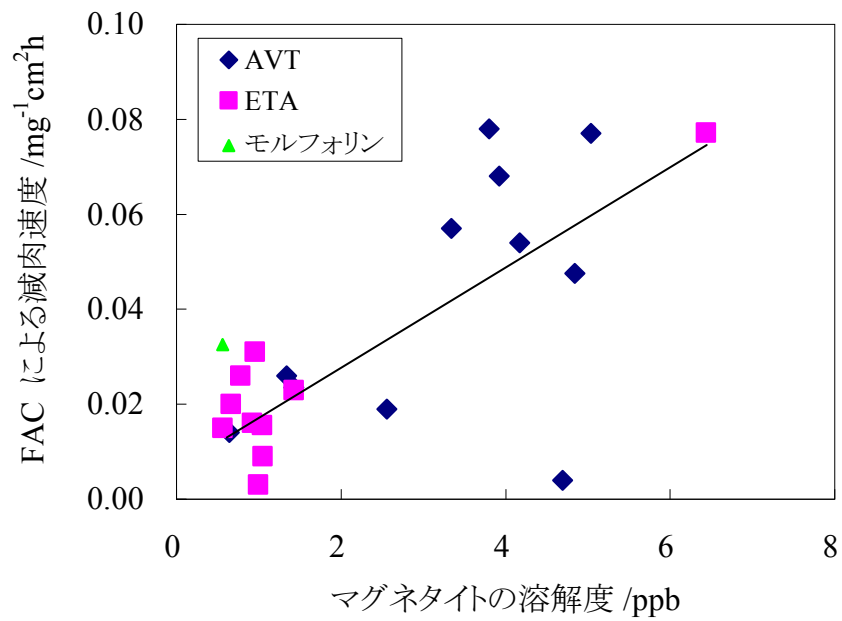


図 2-4-1 系統各部におけるマグネタイトの溶解度





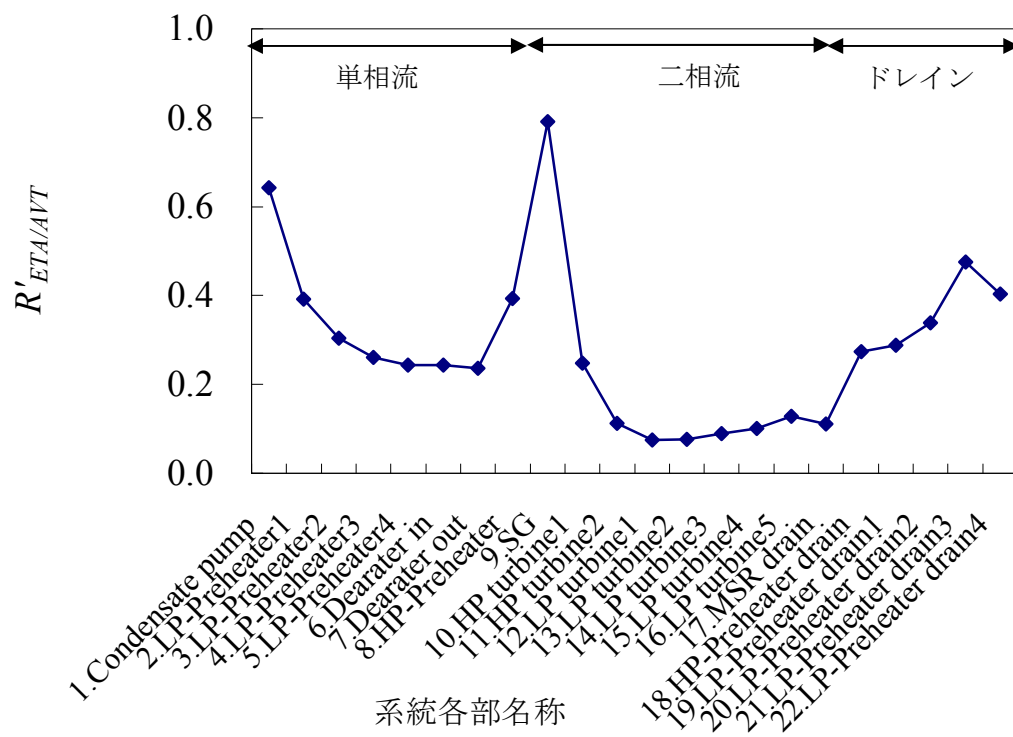


図 2-4-4 ETA 注入条件での FAC による減肉速度の低下率

#### 2-4-4. 考察

計算されたマグネタイトの溶解度は、AVT 条件に比べて ETA 注入条件では系統各部で低下しており、物質移動による FAC モデルからは、ETA 注入による高 pH 化はマグネタイトの溶解度を低下させ、FAC による減肉速度抑制が期待できる結果となった。

マグネタイトの溶解度と第 2 節で測定した FAC による減肉速度の関係を示した図 2-4-2 からは、本研究の試験範囲でマグネタイトの溶解度の増加とともに FAC による減肉速度が増加する傾向がみられる。しかし、一方で、データのバラツキもみられ、ETA 注入条件での FAC による減肉速度の抑制がマグネタイトの溶解度だけでは説明できない可能性がある。

図 2-4-4 に示したようにマグネタイトの溶解度の計算値から評価した  $RC_{ETA/AVT}$  と回転円盤試験での測定値から評価した  $RJ_{ETA/AVT}$  は  $150^{\circ}\text{C}$  近傍では良く一致している。一方、 $150^{\circ}\text{C}$  より低温側と高温側では  $RC_{ETA/AVT}$  と  $RJ_{ETA/AVT}$  は乖離し、前者は後者より小さくなっている。すなわち、ETA 注入により、期待される FAC による減肉速度の低下はマグネタイトの溶解度から想定されるほどには回転円盤試験では FAC による減肉速度が低下していないことを示す。これはすべての温度範囲で FAC による減肉速度の変化をマグネタイトの溶解度で説明できるわけではなく、(7)式が十分に成立するのは温度が  $150^{\circ}\text{C}$  近傍に限定されるということを示していると考えられる。

本研究の範囲では、復水ポンプ出口 (Condensate pump) と SG において ETA 注入による回転円盤試験での FAC による減肉速度の低下に対して、マグネタイトの溶解度の低下から想定される FAC による減肉速度の低下の度合いの比である  $R_{J/C}$  が大きくなっている。復水ポンプ出口は温度が  $33^{\circ}\text{C}$  と低く、マグネタイト溶出の反応速度が小さいため、ETA 注入によりマグネタイトの溶解度が低下しても FAC による減肉速度の抑制効果がみられなかったと考えられる。一方、SG は温度が  $274^{\circ}\text{C}$  であり、高温では AVT 条件と ETA 条件でのマグネタイトの溶解度差が低温部と比較して小さくなる(図 2-4-1)こと、および FAC による減肉速度が温度依存性を持つ要因の 1 つとしてマグネタイトの皮膜性状が変化することが考えられており<sup>9)</sup>、皮膜性状の変化により物質移動が抑制されること等によって、マグネタイトの溶解度から想定されるほどには FAC による減肉速度が低下しなかったと考えられる。

しかしながら、このマグネタイトの溶解度から想定される FAC による減肉速度の変化に温度補正をかけることにより、ETA 注入条件での FAC による減肉速度の低下率を推定することは、発電プラントの水質の異なる系統の FAC 挙動の評価に有効であると考えられる。図 2-4-4 から ETA 注入により系統各部の FAC による減肉速度は  $0.8\sim 0.1$  程度に低下し、FAC の抑制に効果的であると考えられる。

## 2-5. 第2章のまとめ

PWR2 次系給水処理を AVT 条件から ETA 注入条件に変更した際に系統各部の FAC による減肉速度がどのように変化するかを評価するために、PWR2 次系系統各部の水質をモデル計算により評価する手法を開発し、AVT 条件と ETA 注入条件での系統各部の水質を計算し、AVT 条件から ETA 注入条件に変更した際の FAC による減肉速度の低下度合いを回転円盤試験とマグネタイトの溶解度から評価し、以下の知見を得た。

1. PWR2 次系系統各部水質のモデル計算に関しては、SG でのヒドラジンの熱分解定数と各揮発性化学種の SG および MSR での気液分配係数を与えることにより、マスバランスから十分な精度で評価する手法を新たに開発した。さらに、ETA 注入は PWR2 次系系統各部の高 pH 化に効果的であり、特に二相流域に効果が大きいことをモデル計算により明らかにした。
2. FAC による減肉速度の測定に関しては、代表的な部位を模擬した条件で、ETA 注入条件が FAC を抑制することを確認した。ただし、ETA 注入による FAC 抑制効果は部位によって異なり、高温部と低温部でその抑制効果が小さくなること等を明らかにした。また、180° C では ETA とアンモニアで FAC による減肉速度に及ぼす化学種の効果は認められないことを明らかにした。
3. マグネタイトの溶解度に基づく FAC による減肉速度に関しては、FAC による減肉速度がマグネタイトの溶解度に比例するというモデルに温度補正を行うことにより、ETA 注入条件が系統各部の FAC の抑制に効果的であることを明らかにした。

第2章で得られた知見から、工学的な見解をまとめると、PWR2 次系への ETA 注入による高 pH 化は、系統各部の FAC による減肉抑制に効果的であり、従来の AVT 処理に比べて悪影響を及ぼすものではないと考えられる。ただし、低温部や高温部など一部、FAC による減肉速度の抑制効果の小さい部位があり、注意が必要である。

## 第 2 章の参考文献

- 1 日本原子力学会, 「原子炉水化学ハンドブック」, コロナ社 (2000).
- 2 M. Tsukamoto, H. Ikoma, H. Akamine, T. Nakamura, “The application of high pH operation to the secondary water chemistry at Takahama-1,” *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Jeju Island, Korea, Oct.23-26, 2006, Paper No. 5.10.
- 3 N. Higuchi, M. Ito, M. Nakamura, Y. Shiroyama, T. Matsui, “Overview of the use of Ethanolamine in Mihama unit 2,” *Proc. 1998 JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants*, Kashiwazaki, Japan, pp.599-602 (1998).
- 4 M.E. Jones, “Ammonia Equilibrium between Vapor and Liquid Aqueous Phases at Elevated Temperatures,” *J. Phys. Chem.*, **67** (5), pp.1113-1115 (1963).
- 5 P. J. King, “Flow-Accelerated Corrosion (FAC) of Carbon and Low Alloy Steels at Nuclear Steam Generator Temperatures,” *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Stevenson, WA, Aug. 10-14, 2003, pp.717-726.
- 6 村田和豊, 鶴田隆雄, 徳永節男, 山本一巳, 荘田康彦, 「回転円盤法による FAC 影響パラメータの検討結果」, 材料と環境討論会 2006, A-201, (2006).
- 7 G.J. Bignold, K. Garbett, R. Garnsey, C.Chem, I.S. Woolsey, “Erosion-corrosion in nuclear steam generators,” *Proc. 2nd Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, BNES, Bournemouth, pp.5-18 (1980).
- 8 C.M. Criss and J. M. Cobble, “The Thermodynamic Properties of High Temperature Aqueous Solutions. IV. Entropies of the Ions up to 200°C and the Correspondence Principle,” *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, pp.5385-5390 (1964).
- 9 B. Poulson, “Predicting Flow Accelerated Corrosion,” *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Canadian Nuclear Society, Whistler, British Columbia, Aug. 19-23 (2007).

## 第3章 1 次系ステンレス鋼の IGSCC に及ぼすほう酸および水酸化リチウム濃度上昇の影響

### 3-1. 第3章の目的と構成

第3章では、高燃焼度燃料を使用する場合に必要なPWR1次系のほう酸および水酸化リチウム濃度の上昇という水質変更がステンレス鋼のIGSCCに与える影響を評価する。

ほう酸や水酸化リチウム濃度の変更がステンレス鋼のIGSCCに及ぼす影響は発生過程と進展過程で異なる可能性があるため、発生を含んだ感受性を低引張速度試験（CERT試験）にて把握し、進展に及ぼす影響をCT試験片定荷重試験にて把握する。さらに水質変更がIGSCCへ及ぼす影響の機構を解明するために皮膜性状の変化を把握する。

第3章の構成は以下のとおりである。

第1節では、ほう酸や水酸化リチウム濃度の上昇がIGSCCに及ぼす影響を把握するために、必要な内容について論じた。

第2節では、ハンプ付CERT試験によりIGSCC感受性の測定を実施し、ほう酸や水酸化リチウム濃度の上昇がIGSCC感受性に及ぼす影響について論じる。

第3節では、CT試験片定荷重によるIGSCCき裂進展速度の測定を実施し、ほう酸および水酸化リチウム濃度の上昇がIGSCCき裂進展速度に及ぼす影響について論じる。

第4節では、ステンレス鋼の表面皮膜の性状を詳細に分析し、ほう酸や水酸化リチウム濃度の上昇が皮膜性状に及ぼす影響について論じる。また、IGSCCき裂先端近傍皮膜の性状を分析し、表面とき裂先端近傍皮膜を比較し、IGSCC発生と進展の挙動の違いを皮膜性状の観点から論じる。

第5節では、マグネタイトの溶解度の変化の観点から、水質と皮膜性状とIGSCC感受性の関係について論じる。

第6節では、第3章で得られた結果について総括する。

### 3-2. IGSCC 感受性に及ぼす影響

#### 3-2-1. 試験方法の選定等

SCC の発生を調べる試験には RUB 試験や U ベンド試験が用いられるが、PWR1

次系模擬水中のステンレス鋼の発生試験には数万時間を要すると予想されることから現実的ではないと考え、CERT 試験による感受性評価を実施する。CERT 試験で評価される感受性の意味するところは、CT 試験片によるき裂進展のように単純ではないが、本研究では発生過程を含んだ IGSCC の起こりやすさにとらえて相対的な傾向を評価する。

試験を行った水質は、PWR 発電プラントの運転サイクル中期を想定した標準水質として、ほう酸濃度をほう素換算で 500ppm、水酸化リチウム濃度をリチウム換算で 2ppm および溶存水素濃度を 2.7ppm、温度を 320℃ とした。そしてほう酸、水酸化リチウム、溶存水素濃度と温度を変化させた。また、ほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させた水質での pH およびマグネタイトの溶解度と IGSCC 感受性等との関係を検討した。なお、一般に PWR1 次系ではほう酸濃度はほう素換算、水酸化リチウム濃度はリチウム換算で表現されており、以後、本論文でもほう素換算でのほう酸濃度とリチウム換算での水酸化リチウム濃度の値を用いて、それぞれ単にほう素濃度、リチウム濃度と表現することとする。

### 3-2-2. 試験方法

材料は SUS316 ステンレス鋼 (316SS) を用いた。材料の化学組成を表 3-2-1 に示す。最終熱処理は 1060℃ で 1 時間、水冷とした。供試材から平板試験片を切り出し、室温において金型でプレスし、図 3-2-1 に示すハンプ付 CERT 試験片を製作した。このハンプ付 CERT 試験片は材料に冷間加工を加えること、および歪みをハンプ底部に集中させることにより、SCC 感受性を高められると考えられている<sup>1)</sup>。ハンプ付 CERT 試験片は、Couvant ら<sup>2)</sup>、Raquet ら<sup>3,4)</sup>、Arioka ら<sup>5)</sup>、Kaneshima ら<sup>6)</sup>がステンレス鋼の SCC 感受性の評価に用いており、ニッケル基合金の SCC 感受性についても Totsuka ら<sup>7)</sup>、Nakagawa ら<sup>8)</sup>、Ter-Ovancesian ら<sup>9)</sup>が評価に用いており、広く使われてきている。このハンプ付 CERT 試験片をエメリー研磨紙 #1200 まで研磨、脱脂洗浄後、図 3-2-2 に示す循環式腐食試験装置に取り付け、水質調整タンクで所定の水質に調整後、所定の温度まで昇温した。PWR 発電プラントで想定されるほう素濃度の上限は、2100ppm であると考えられるが、広い範囲の傾向を見るために十分に高い濃度である 3500ppm まで評価し、試験範囲を 50～3500ppm とした。同様にリチウム濃度の上限は 10ppm と考えられるが、広い範

囲の傾向をみるため試験範囲として 0.05～20ppm とした。異なる溶存水素濃度や温度でのデータの比較のため、溶存水素濃度を 1.4 から 4.1ppm に、温度を 250℃ から 360℃ まで変化させた試験も実施した。試験条件を表 3-2-2 に示す。CERT-01 が標準水質での条件である。

SCC 試験は PWR1 次冷却材模擬水中でハンプ付 CERT 試験片を一定速度 (0.00001mm/s) で破断するまで引っ張ることで実施した。PWR 環境中での 304SS の CERT 試験で報告<sup>5,6)</sup>されている引張速度依存性から、引張速度が低い方が IGSCC 感受性に及ぼす水質の影響を把握しやすいと考え、装置の性能上もっとも低い引張速度として設定した。系統の圧力は約 20MPa、流量は約 0.3dm<sup>3</sup>/分とした。試験水は高純度のイオン交換水（電導度 0.1μS/cm 以下）を用い、高純度アルゴンガス（純度 99.9995%以上）で脱気した。試験水に添加したほう酸は原子炉級（純度 99.99%以上）であり、水酸化リチウムは試薬特級である。試験水に添加した水素ガスは純度 99.99%以上である。試験中は荷重、温度、溶存水素濃度、溶存酸素濃度、電導度をモニターした。試験中の変化は荷重が±0.1kN、温度が±0.5℃、溶存水素濃度が±0.1ppm、電導度が±0.1μS/cm 以内であった。また、溶存酸素は 5ppb 以下であった。

試験後、デジタルマイクロスコープおよび走査型電子顕微鏡（Scanning electron microscope, SEM）を用いて破面観察を行った。得られた IGSCC 破面割合を  $R_F$ 、試験片の厚さを  $T_S$  および破断時間を  $t_F$  とし、(1)式で示す CERT 試験によるみかけのき裂進展速度  $CGR_{CERT}$  を IGSCC 感受性の指標とした。

$$CGR_{CERT} = \frac{R_F \times T_S}{t_F} \quad (1)$$

CERT 試験におけるみかけのき裂進展速度は IGSCC 感受性評価として広く使われている。一方、CERT 試験による IGSCC 感受性評価には、みかけのき裂進展速度以外にも破断時間、IGSCC 破面率、伸び、絞りといった種々の評価が用いられており、各指標は相関関係をもち、感受性の大小に関してほぼ同様の傾向を示すことが知られている。Kaneshima らは水素を含んだ高温水中のステンレス鋼で加工度を変化させ、みかけのき裂進展速度、IGSCC 破面率、破断時間、絞りが同様の傾向を持つことを報告<sup>6)</sup>し、Arioka らは酸素を含んだ高温水中のステンレス鋼で引張速度等を変化させ、みかけのき裂進展速度と破面率によい相関があること

を報告<sup>5)</sup>している。本研究では異なる水質でもみかけのき裂進展速度と他の指標が同様の傾向を示すかチェックするため、CERT 試験によるみかけのき裂進展速度と IGSCC 破面率の関係をチェックした。その上で CERT 試験によるみかけのき裂進展速度を IGSCC 感受性の指標として採用した。

表 3-2-1 CERT 試験片の化学組成

								weight%
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.049	0.45	1.5	0.027	0.005	12.0	17.1	2.1	Bal.

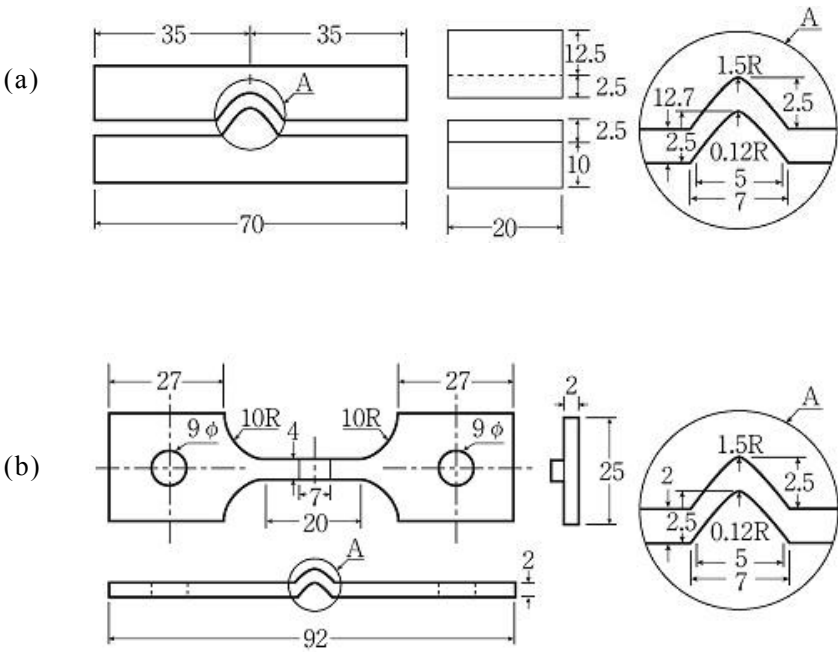


図 3-2-1 ハンプ付与金型 (a) およびハンプ付 CERT 試験片形状 (b)



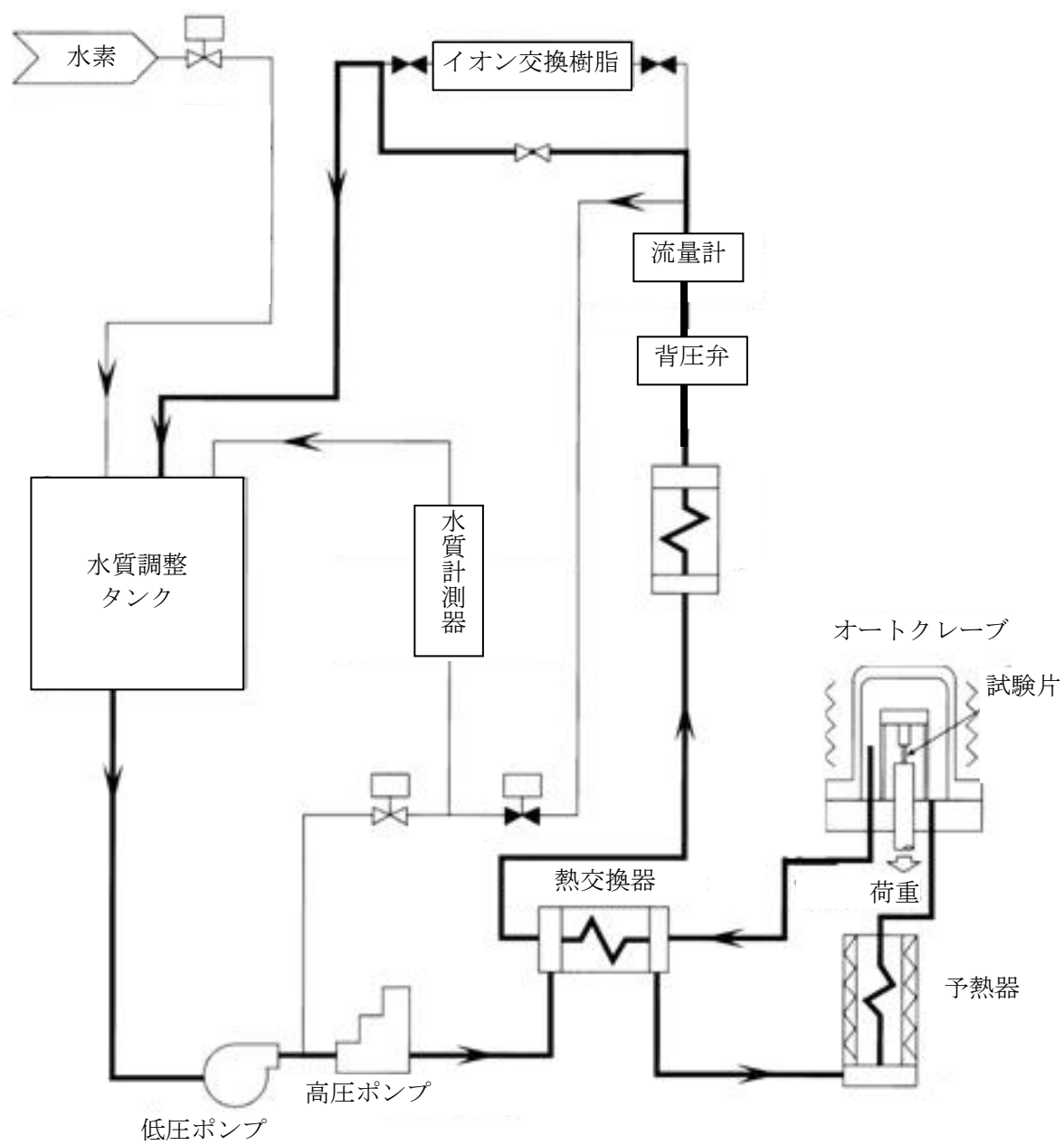


図 3-2-2 循環式腐食試験装置概略図

表 3-2-2 CERT 試験の水質及び温度条件

No.	B/ppm	Li/ppm	DH/ppm	Temp./°C	No.	B/ppm	Li/ppm	DH/ppm	Temp./°C
CERT-01	500	2	2.7	320	CERT-26	50	2	2.7	330
CERT-02	50	2	2.7	320	CERT-27	2300	2	2.7	330
CERT-03	1200	2	2.7	320	CERT-28	500	2	4.1	330
CERT-04	2300	2	2.7	320	CERT-29	3500	2	4.1	330
CERT-05	2300	2	2.7	320	CERT-30	3500	2	4.1	330
CERT-06	3500	2	2.7	320	CERT-31	500	2	1.4	340
CERT-07	500	4	2.7	320	CERT-32	2300	2	1.4	340
CERT-08	500	6	2.7	320	CERT-33	3500	2	1.4	340
CERT-09	500	10	2.7	320	CERT-34	3500	2	1.4	340
CERT-10	500	20	2.7	320	CERT-35	50	2	2.7	340
CERT-11	50	6	2.7	320	CERT-36	500	2	2.7	340
CERT-12	50	10	2.7	320	CERT-37	2300	2	2.7	340
CERT-13	1200	10	2.7	320	CERT-38	50	2	4.1	340
CERT-14	2300	1	2.7	320	CERT-39	500	2	4.1	340
CERT-15	2300	6	2.7	320	CERT-40	2300	2	4.1	340
CERT-16	2300	10	2.7	320	CERT-41	3500	2	4.1	340
CERT-17	50	2	1.4	320	CERT-42	3500	2	4.1	340
CERT-18	500	2	1.4	320	CERT-43	500	2	2.7	100
CERT-19	2300	2	1.4	320	CERT-44	500	2	2.7	150
CERT-20	500	2	4.1	320	CERT-45	500	2	2.7	200
CERT-21	2300	2	4.1	320	CERT-46	500	2	2.7	250
CERT-22	3500	2	4.1	320	CERT-47	500	2	2.7	270
CERT-23	500	2	1.4	330	CERT-48	500	2	2.7	310
CERT-24	2300	2	1.4	330					
CERT-25	3500	2	1.4	330					

B：ほう素換算ほう酸濃度

Li：リチウム換算水酸化リチウム濃度

DH：溶存水素濃度

Temp.：温度

### 3-2-3. 試験結果

本研究の試験条件では、CERT 試験片はすべてハンプの底部で破断し、その破面を観察した結果、試験温度が低い一部の試験片を除き IGSCC 破面が観察された。破面は IGSCC 破面がハンプ底部にほぼ一様に広がり、深さ方向に粒内型 SCC (Transgranular stress corrosion cracking, TGSCC) 破面、延性破面と変化している。一部の試験において、試験片を in-situ で観察する装置<sup>10)</sup>を用いて観察し、き裂はハンプの底部から発生・進展することを確認している。CERT 試験片の継時変化を in-situ で観察した一例を図 3-2-3 に示す。

温度 320°C、溶存水素濃度 2.7ppm で、ほう酸濃度と水酸化リチウム濃度を変化

させた破面の例を図 3-2-4 に示す。この図ではほう素濃度 500ppm、リチウム濃度 2ppm の標準水質と、ほう素濃度 3500ppm、リチウム濃度 2ppm とした場合（高 B 水質）、ほう素濃度 500ppm、リチウム濃度 20ppm とした場合（高 Li 水質）を比較している。IGSCC 破面率は、標準水質、高 B 水質、高 Li 水質の各水質でそれぞれ、約 10%、2%、10%であり、高 B 水質で IGSCC 破面率が小さくなっている。標準水質と高 Li 水質では、IGSCC 破面率はほぼ同じであるが、破断時間はそれぞれ 501 時間と 192 時間で高 Li 水質の方が短くなっている。そのため、高 Li 水質の方が標準水質より CERT 試験によるみかけのき裂進展速度は大きくなっている。

CERT 試験によるみかけのき裂進展速度と IGSCC 破面率の関係を整理した結果を図 3-2-5 に示す。破面に TGSCC がみられるにも関わらず、CERT 試験によるみかけのき裂進展速度と IGSCC 破面率はよい相関を示し、相関係数  $R$  の二乗の値は 0.8629 であった。本研究の水質や温度範囲で CERT 試験によるみかけのき裂進展速度は十分に IGSCC 感受性の指標として使用できると考えられる。

CERT 試験によるみかけのき裂進展速度とほう酸濃度の関係を整理した結果を図 3-2-6 に示す。水酸化リチウム濃度、溶存水素濃度や温度が異なった水質においても、ほう酸濃度の増加とともに、IGSCC 感受性が小さくなる傾向がみられた。ただし、その抑制は単調ではなく、ほう素濃度 1200ppm 近傍に変曲点があり、1200ppm 以下ではほう酸濃度の上昇に伴い IGSCC 感受性が顕著に低下するが、1200ppm 以上では IGSCC 感受性の変化が小さくなっている。図中には異なる水質でのデータの傾向を実線等で示した。ほう酸はほう素濃度 1200ppm までは IGSCC 感受性を顕著に抑制すると考えられる。

CERT 試験によるみかけのき裂進展速度と水酸化リチウム濃度の関係を整理した結果を図 3-2-7 に示す。水酸化リチウム濃度の上昇に対し、IGSCC 感受性はわずかに増加しており、水酸化リチウムは IGSCC 感受性をわずかに増加させると考えられる。図中には異なる水質でのデータの傾向を実線で示した。なお、ほう酸濃度が高い水質では IGSCC 感受性が小さく、これからもほう酸による IGSCC 感受性の抑制効果が見て取れる。

CERT 試験によるみかけのき裂進展速度と溶存水素濃度の関係を整理した結果を図 3-2-8 に示す。温度やほう酸濃度が異なる水質においても、溶存水素濃度の

上昇とともに、IGSCC 感受性が単調に増加する傾向がみられ、結果は従来の知見<sup>11)</sup>と整合している。図中には異なる水質でのデータの傾向を実線で示した。

CERT 試験によるみかけのき裂進展速度と温度の関係をアレニウス型の温度の逆数で整理した結果を図 3-2-9 に示す。ほう酸濃度や溶存水素濃度が異なる水質においても、温度の依存性は温度の逆数に対してほぼ同じ傾きの直線となる。図中には異なる水質での傾向を最小二乗近似で求めた実線で示した。溶存水素濃度 2.7ppm、ほう素濃度 500ppm、リチウム濃度 2ppm の水質での直線の傾きから求めた活性化エネルギーは約 130kJ/mol と評価された。この活性化エネルギーの値は Arioka らが CT 試験片を用いたステンレス鋼の IGSCC き裂進展速度の温度依存性から求めた活性化エネルギー約 100kJ/mol<sup>12)</sup>に近い値になっている。本研究の CERT 試験における SCC の機構と CT 試験片によるき裂進展試験における SCC の機構とが大きく異なるものではないことを示すものと考えられる。高温で IGSCC 感受性は促進されており、従来の知見<sup>12)</sup>と整合している。ほう酸濃度が高い水質では IGSCC 感受性が小さいが、活性化エネルギーはほぼ同じである。また、温度 200°C 以下では IGSCC 破面が極僅かか、観察されなかった。

以上の結果より、ほう酸は IGSCC 感受性を抑制し、水酸化リチウムは IGSCC 感受性を促進することが確認された。また、溶存水素は IGSCC 感受性を促進し、高温で IGSCC 感受性は促進されるという従来の知見が確認された。

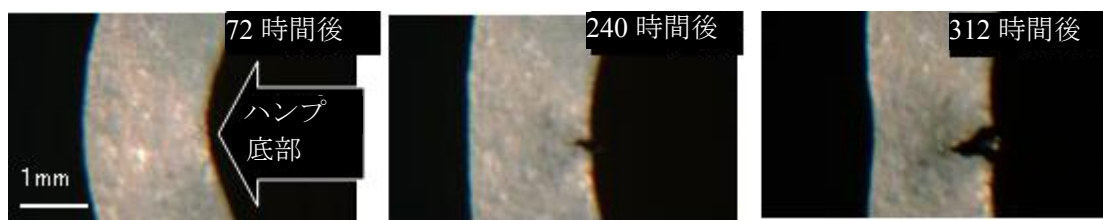


図 3-2-3 CERT 試験片の in-situ 観察結果の例

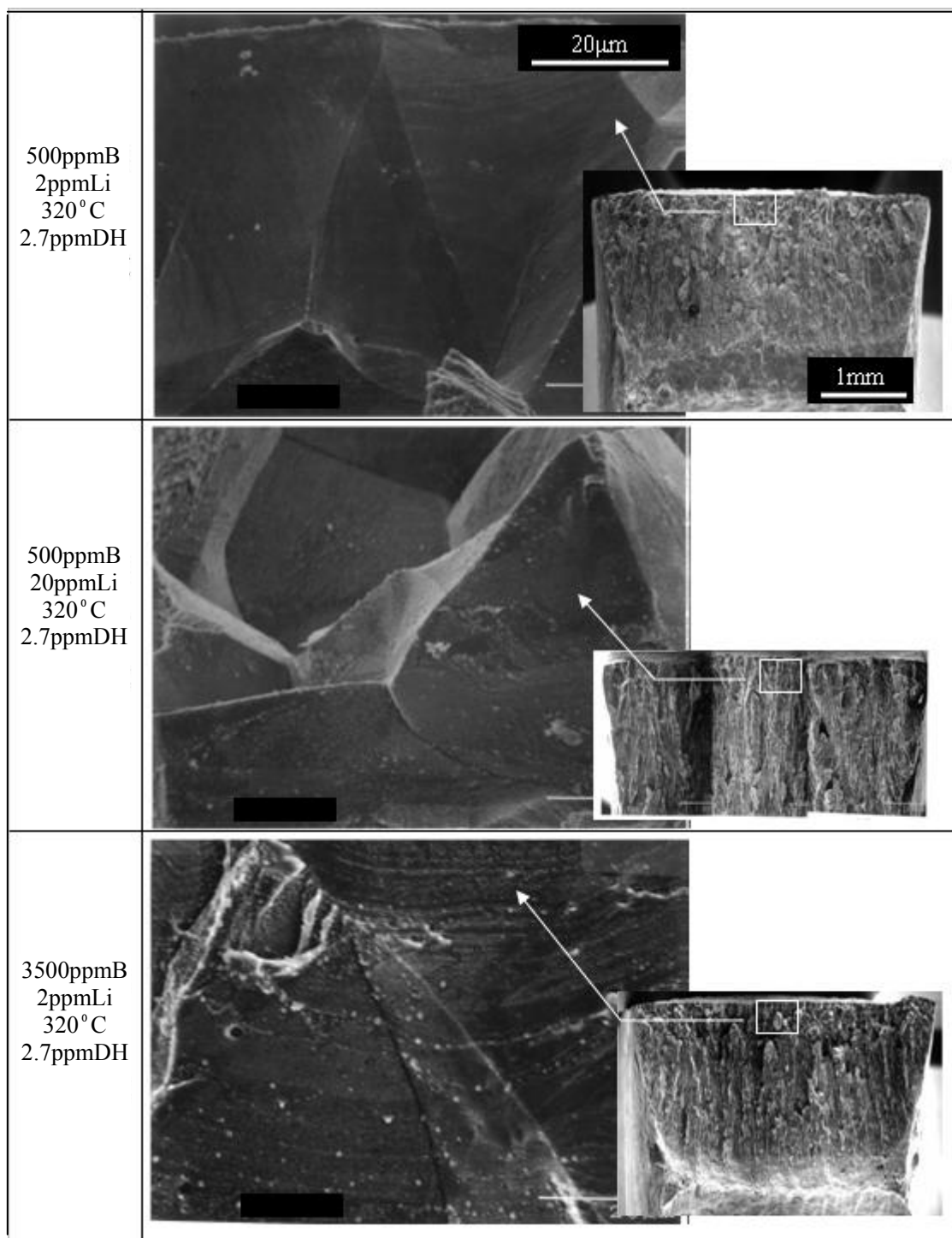


図 3-2-4 CERT 試験後の破面観察の例

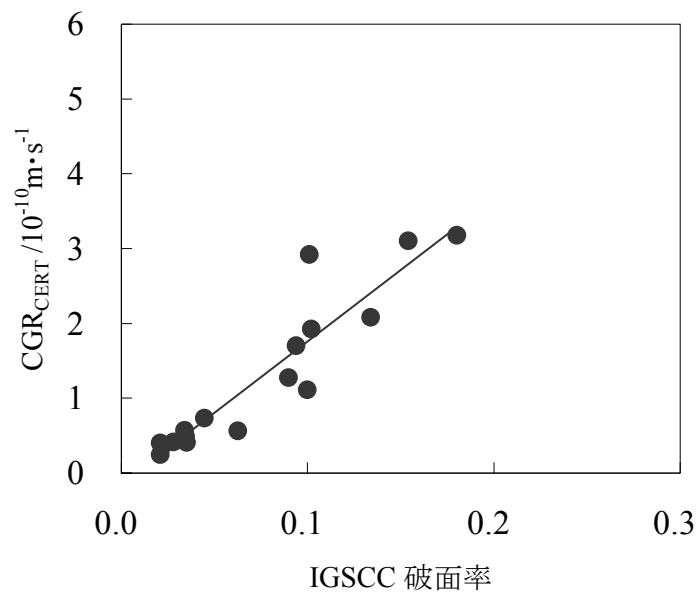


図 3-2-5 IGSCC 破面率と  $\text{CGR}_{\text{CERT}}$  との関係

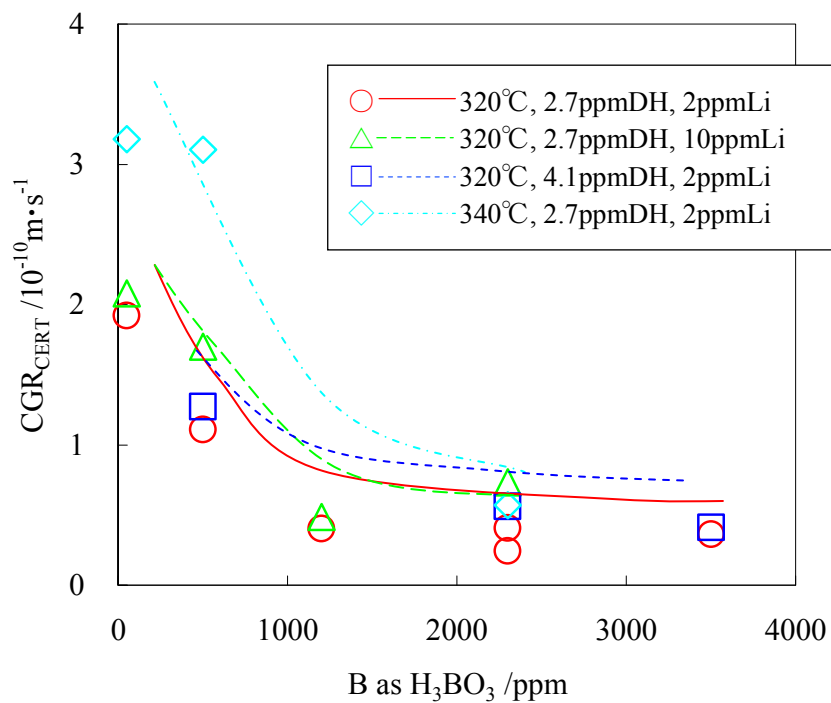


図 3-2-6 ほう酸濃度と  $\text{CGR}_{\text{CERT}}$  との関係

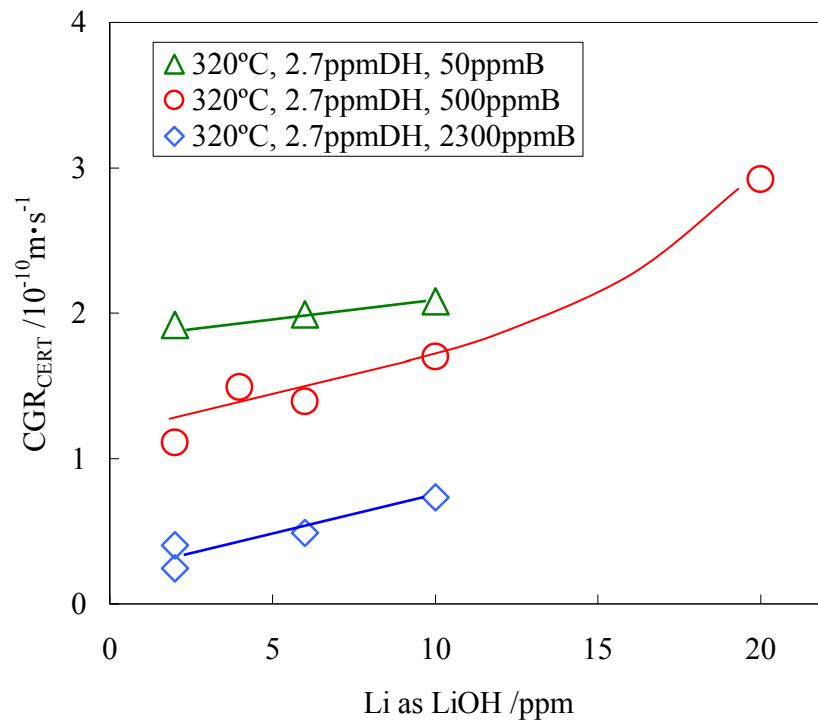


図 3-2-7 水酸化リチウム濃度と  $\text{CGR}_{\text{CERT}}$  との関係

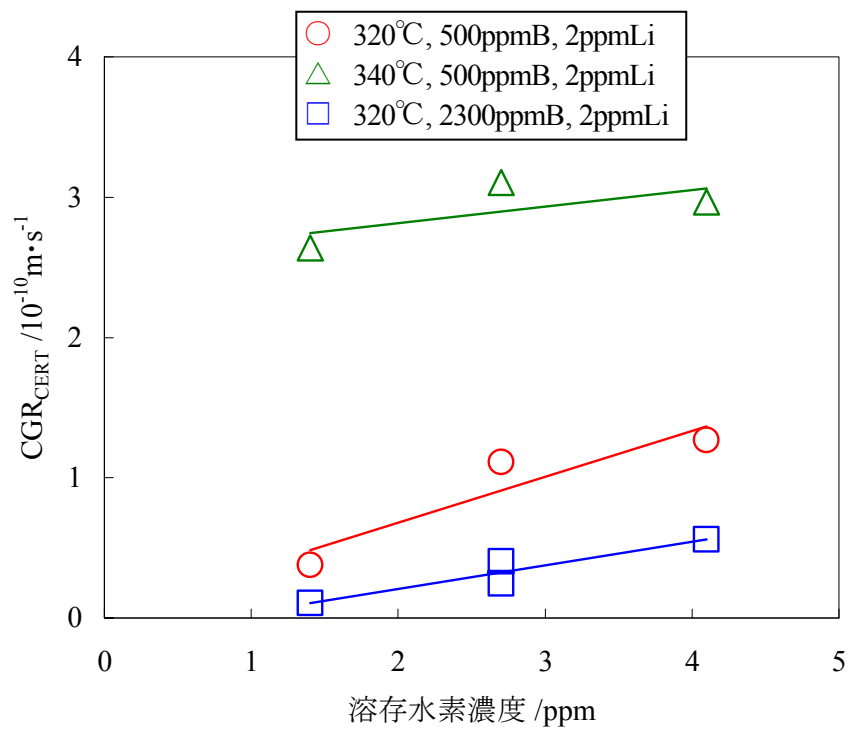


図 3-2-8 溶存水素濃度と  $\text{CGR}_{\text{CERT}}$  との関係

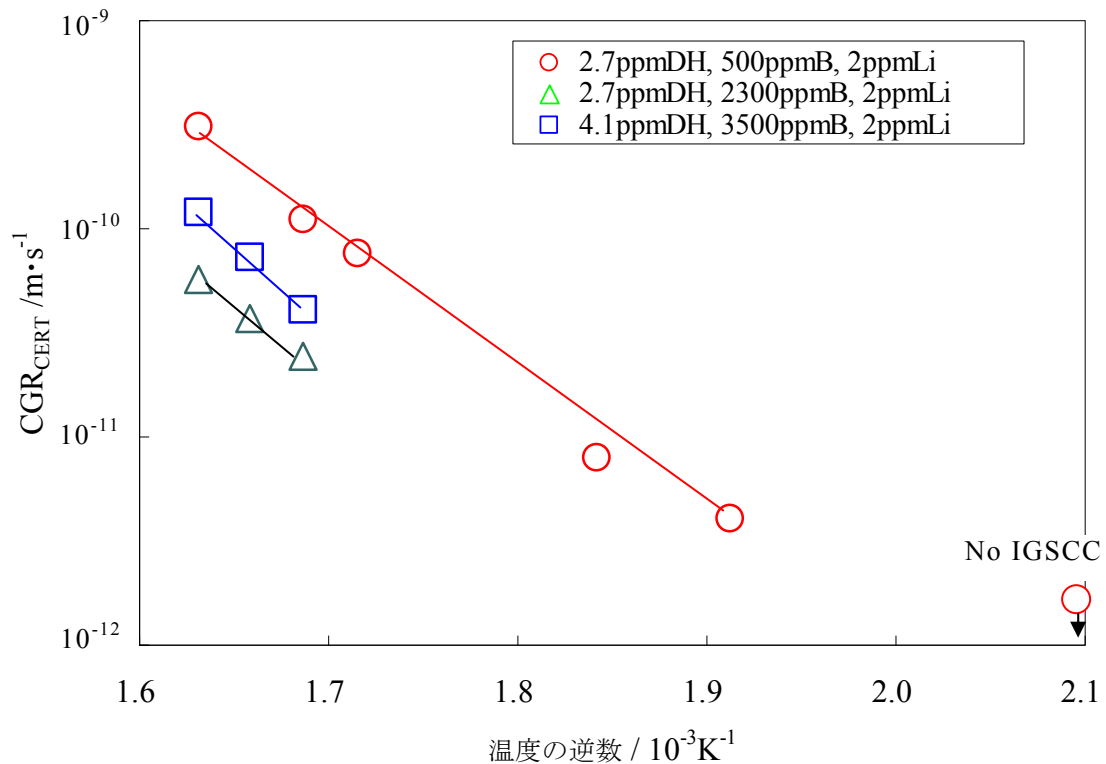


図 3-2-9 温度の逆数と  $\text{CGR}_{\text{CERT}}$  との関係

#### 3-2-4. 考察

##### ① IGSCC感受性に及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響

316SS の IGSCC 発生に及ぼす水質の影響を相対的な傾向として評価するために、ハンプ付 CERT 試験により IGSCC 感受性を評価した。IGSCC 感受性に関して、ほう酸は抑制、水酸化リチウム、溶存水素は促進、温度は高温で促進することがわかった。

まずこの結果を IGSCC 感受性に及ぼす水質の影響がよく調べられており、比較的数据の多いニッケル基合金と比較してみる。ニッケル基合金では水酸化リチウム濃度の増加が CERT 試験で IGSCC 感受性を増加させること、RUB 試験のき裂発生時間を短くすることが報告<sup>13)</sup>されており、IGSCC 感受性に及ぼす水酸化リチウムの影響は、ステンレス鋼とニッケル基合金で同様の傾向を示している。

ほう酸濃度に関しては、ニッケル基合金では CERT 試験でほう酸濃度の上昇に



より IGSCC 感受性が若干増加するデータが報告<sup>13)</sup>されている。この傾向は本研究で得られたステンレス鋼ではほう酸濃度の上昇によりほう素濃度約 1200ppm までは抑制される傾向とは逆の傾向となっている。温度等の試験条件が異なっており、ステンレス鋼とニッケル基合金のほう酸の影響が異なるかどうかは明確でなく、さらに検討が必要である。

溶存水素に関しては、ニッケル基合金では Ni/NiO 相境界を与える溶存水素濃度近傍で CERT 試験での IGSCC 感受性のピークが報告<sup>7,14)</sup>されている。ステンレス鋼では溶存水素濃度の増加とともに IGSCC 感受性が単調増加の傾向を示し、ニッケル基合金と挙動が異なる。鉄基であるステンレス鋼では母材中のニッケル濃度が低く、Ni/NiO 相境界の影響が小さく、ニッケル基合金と挙動が異なり、Ni/NiO 相境界を与える溶存水素濃度で IGSCC 感受性のピークを示さず、単調に IGSCC 感受性が増加することは十分に考えられる。

## ② IGSCC感受性に及ぼすpHの影響

ほう酸、水酸化リチウム、溶存水素および温度は複合的に IGSCC 感受性に影響する。このため、ほう酸、水酸化リチウム、溶存水素および温度により決定される指標について検討した。水質のうち、ほう酸および水酸化リチウムは高温での pH に影響するので、まず pH が IGSCC 感受性に及ぼす影響について検討した。温度 320°C および 340°C での pH をほう酸および水酸化リチウム濃度から計算し、CERT 試験によるみかけの IGSCC き裂進展速度との関係を整理したものを図 3-2-10 に示す。この図では同一の水酸化リチウム濃度で異なるほう酸濃度のデータを同一の記号で示している。図中には温度 320°C、溶存水素濃度 2.7ppm の傾向を実線にて、温度 320°C、溶存水素濃度 4.1ppm の傾向を点線にて、および温度 340°C の傾向を破線にて示す。温度 320°C で IGSCC 感受性は pH7 付近をボトムとし、pH の上昇により、IGSCC 感受性が増加する傾向がみられる。またほう酸濃度や水酸化リチウム濃度が変化しても、ほぼ同じ曲線上にあり、IGSCC 感受性におよぼすほう酸および水酸化リチウム濃度の影響は、同一温度では、ほぼ pH で整理できると考えられる。また、320°C で溶存水素濃度 4.1ppm の水質での IGSCC 感受性は、溶存水素濃度 2.7ppm の水質の IGSCC 感受性より若干高く、IGSCC 感受性に及ぼす溶存水素の影響があるように見える。さらに、温度 320°C および 340°C での IGSCC 感受性を pH で整理すると、温度 340°C での IGSCC 感受性は、

温度 320°C の IGSCC 感受性より若干高い。高温で異なる温度から計算した pH を基に比較するには、中性点がずれることなど考慮が必要ではあるが、本研究の試験条件では、IGSCC 感受性に及ぼす水質の影響は pH だけでは整理できず、溶存水素濃度および温度が影響している。pH、溶存水素および温度を含めた指標としては、マグネタイトの溶解度が考えられ、マグネタイトの溶解度の観点から後で考察する。

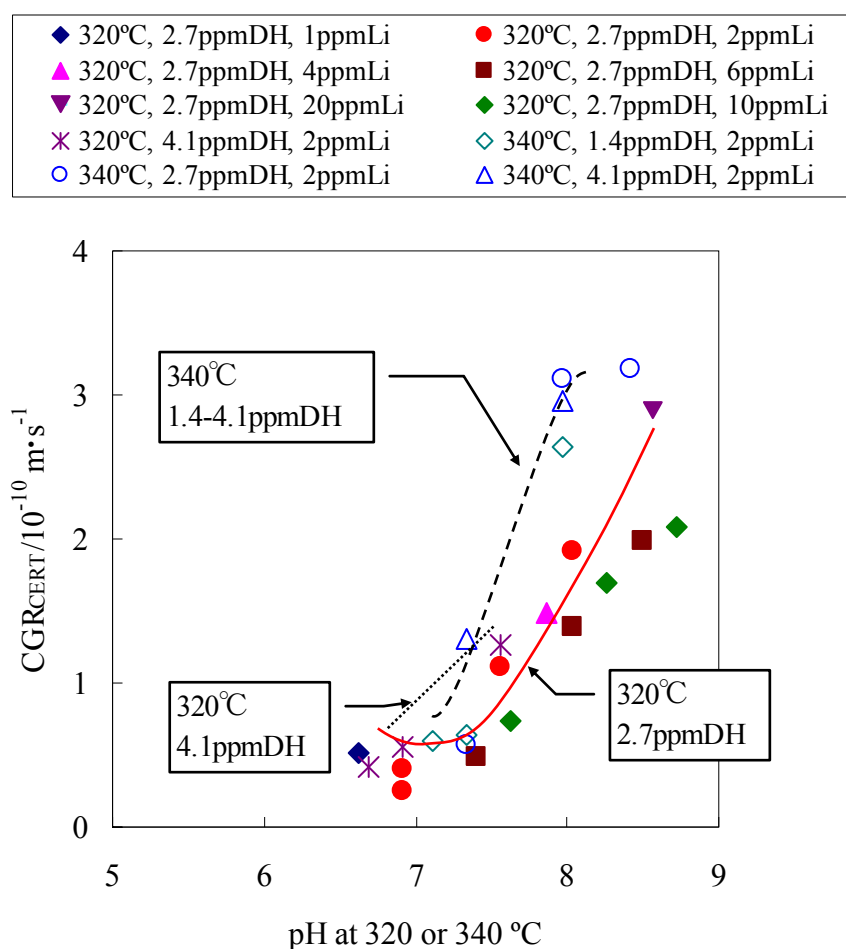


図 3-2-10 pH と  $CGR_{CERT}$  との関係

### 3-3. IGSCC き裂進展に及ぼす影響

#### 3-3-1. 試験方法

IGSCC き裂進展に及ぼすほう酸や水酸化リチウムの影響を 0.5TCT 試験片による定荷重試験にて評価した。

材料として、必要な肉厚の関係から CERT 試験のものとは異なるヒートの 316SS を用いた。材料の化学組成を表 3-3-1 に示す。この 316SS を圧延により冷間加工し、板厚を 20%減少させた。冷間加工後の供試体から ASTM E399 に標準化された 0.5TCT 試験片を T-S 方位で採取した。0.5TCT 試験片には大気中で約 2mm の疲労予き裂を導入した。0.5TCT 試験片の形状と寸法を図 3-3-1 に示す。

き裂進展試験は以下のように実施した。0.5TCT 試験片を前出の CERT 試験で使用する引張機構付循環式腐食試験装置に取り付け、水質調整タンクで所定の水質に調整後、温度 320°C まで昇温した。ほう素濃度は 50～3500ppm、リチウム濃度は 0.05～20ppm、溶存水素濃度は 0.3～4.1ppm を試験範囲とした。応力拡大係数が  $30\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  となるように荷重を負荷し、定荷重にて試験を実施した。応力拡大係数の選定には、PWR 環境中ステンレス鋼の IGSCC き裂進展試験で水質（電位）依存性が報告<sup>12)</sup>されている応力拡大係数が  $30\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  であること、ほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させた条件で応力拡大係数が 27.5 および  $30\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$  で IGSCC き裂進展が報告<sup>17,18)</sup>されていることを根拠とした。また、試験片の形状および材料強度から ASTM E399/E647 で破壊力学上有効であることを確認し、問題ないことを確認した。試験条件を表 3-3-2 に示す。試験中の圧力、流量、水質調整法等は CERT 試験による IGSCC 感受性評価の場合と同じである。

試験後、大気中で破面を開放し、デジタルマイクロスコープおよび SEM を用いて破面の観察を行った。破面中の IGSCC 進展量を等間隔に 10 点計測し、その平均値を IGSCC き裂進展長さ  $a$  とした。(2)式に示すように IGSCC き裂進展長さ  $a$  を試験時間  $t$  で除することにより、IGSCC き裂進展速度  $CGR_{CT}$  を求めた。

$$CGR_{CT} = \frac{a}{t} \quad (2)$$



表 3-3-2 IGSCC き裂進展試験条件

No.	B /ppm	Li /ppm	DH /ppm	Temp. /°C	K /MPa・m <sup>0.5</sup>
CT-01	500	2	2.7	320	30
CT-02	1200	2	2.7	320	30
CT-03	2300	2	2.7	320	30
CT-04	3500	2	2.7	320	30
CT-05	500	0.05	2.7	320	30
CT-06	500	3.5	2.7	320	30
CT-07	500	7	2.7	320	30
CT-08	500	10	2.7	320	30
CT-09	500	20	2.7	320	30
CT-10	500	2	0.3	320	30
CT-11	500	2	1.4	320	30
CT-12	500	2	4.1	320	30

B：ほう素換算ほう酸濃度

Li：リチウム換算水酸化リチウム濃度

DH：溶存水素濃度

Temp.：温度

K：応力拡大係数

### 3-3-2. 試験結果

本研究の試験条件では、すべての試験片で IGSCC 破面のみが観察され、破面形態は同一であった。破面の観察例を図 3-3-2 に示す。この例では予き裂先端から一様に 0.4mm 程度の IGSCC き裂が進展していた。

CT 試験片による IGSCC き裂進展速度とほう酸、水酸化リチウム、溶存水素濃度の関係を整理した結果を図 3-3-3 に示す。図中には本研究で得られたデータの傾向を実線で示した。ほう酸濃度については CT 試験片による IGSCC き裂進展速度に顕著な変化はみられなかった。なお、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度については、文献に報告<sup>17,18)</sup>があるので、それらを本研究のデータと合わせて示した。IGSCC き裂進展速度は文献のデータとほぼ同じとなっている。Castaño らの研究結果<sup>18)</sup>では、ほう素濃度 1000ppm 以下の範囲でほう酸の影響が小さいが、本研究ではほう素濃度 3500ppm までの広い範囲でほう酸の影響が小さいことが示された。

水酸化リチウム濃度については、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度に顕著な変化はみられなかった。また、IGSCC き裂進展速度は文献のデータとほぼ同じとなっている。Castaño らの研究結果<sup>18)</sup>では、リチウム濃度 7ppm 以下の範囲で水酸化リチウムの影響が小さいが、本研究ではリチウム濃度 20ppm までの広い範囲で水酸化リチウムの影響が小さいことが示された。

溶存水素濃度については、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度に顕著な変化はみられなかった。また、IGSCC き裂進展速度は文献のデータ<sup>18)</sup>とほぼ同じとなっている。

以上より、本研究の試験範囲内では、ほう酸、水酸化リチウム、溶存水素ともに CT 試験片によるき裂進展速度に顕著な影響を与えない結果となった。

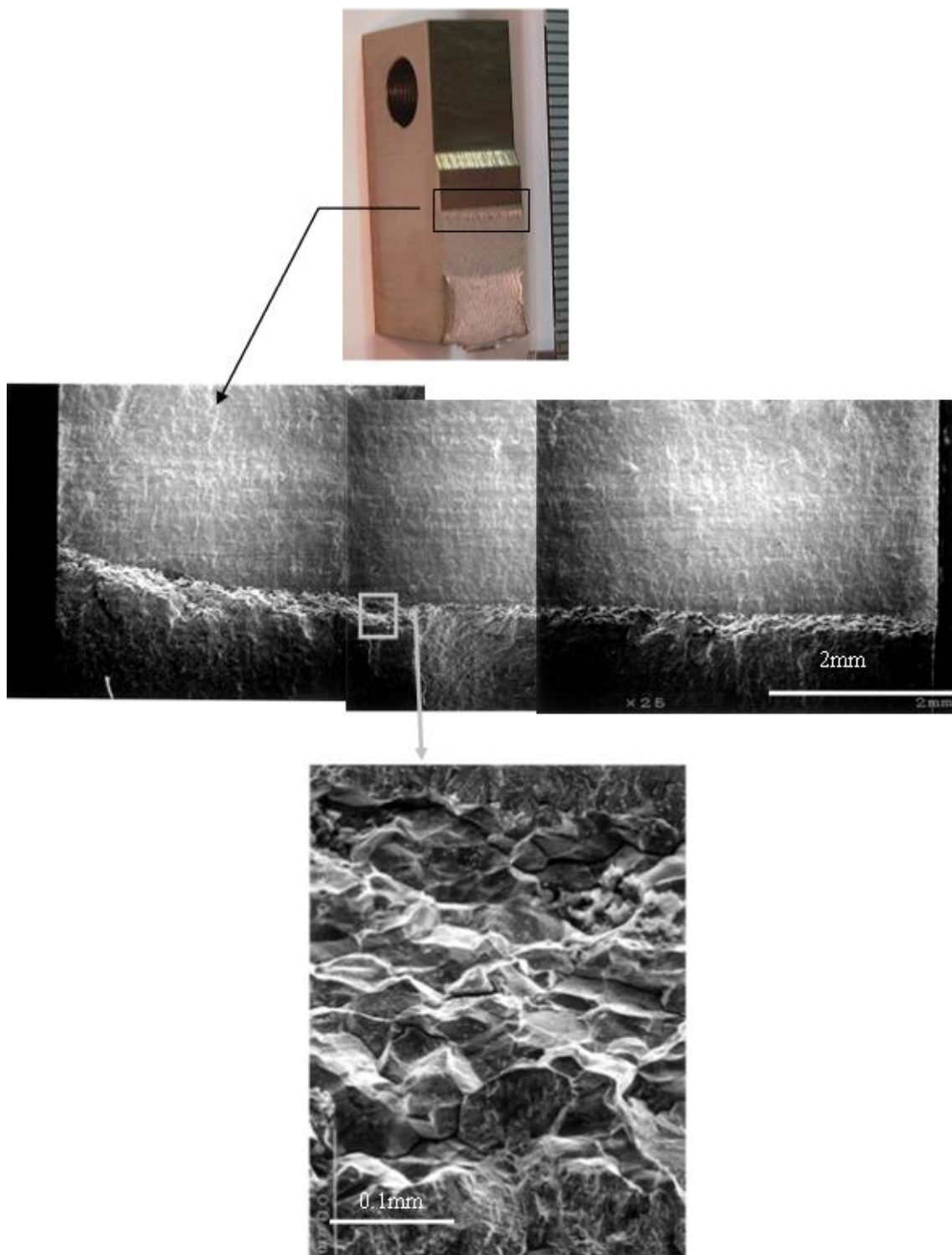


図 3-3-2 CT 試験片の破面の例  
(500ppmB, 2ppmLi, 2.7ppmDH, 320°C)

Mark	Ref.	material	K/MPa·m <sup>0.5</sup>	Temp./°C	Li/ppm	DH/ppm	B /ppm
○	This study	20%CW316SS	30	320	2	2.7	500-3500
△	18	19%strain316SS	30	340	2-7	3.2	108-1200
□	17	~20%CW304SS	27.5	340	0-1	1.6	0-1000

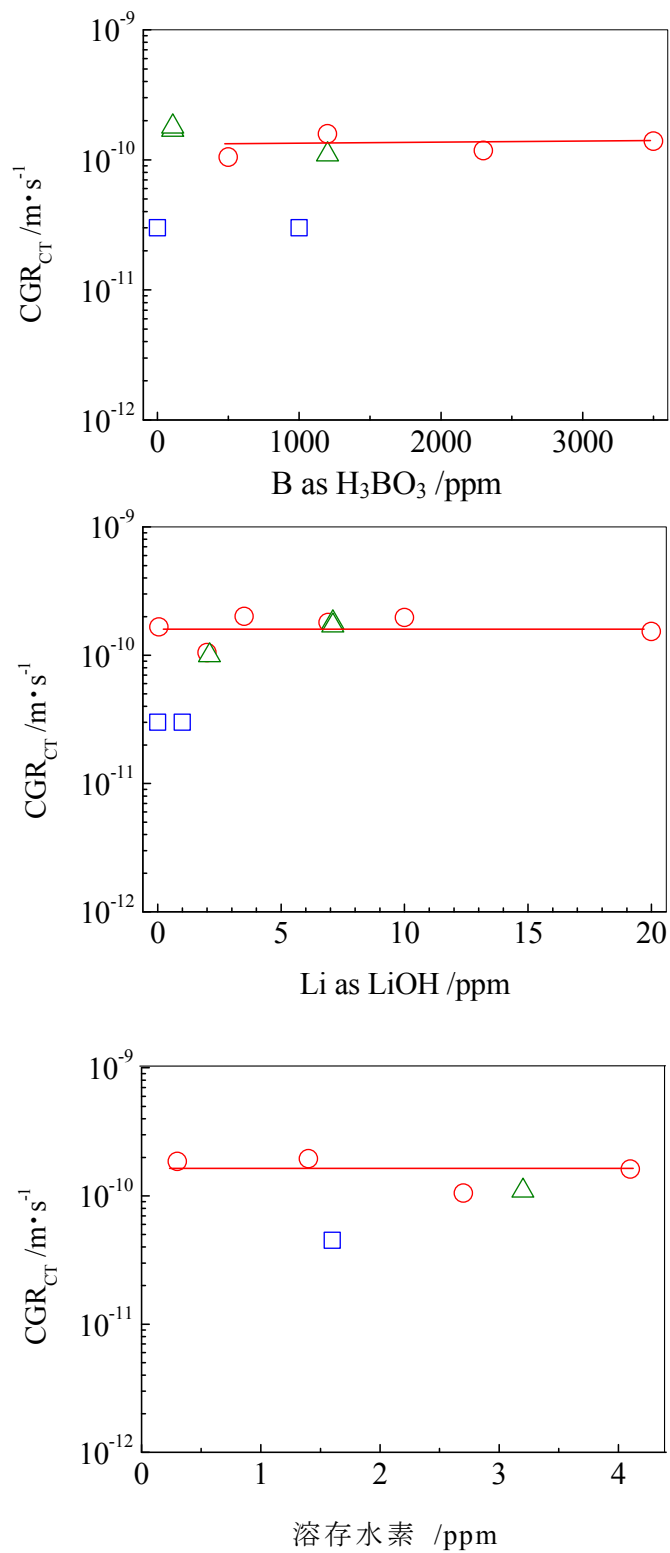


図 3-3-3 IGSCC き裂進展速度に及ぼす水質の影響



### 3-3-3. 考察

#### ① IGSCC き裂進展速度に及ぼす水質の影響

IGSCC 進展過程に及ぼす水質の影響を評価するために、CT 試験片によるき裂進展試験から IGSCC き裂進展速度を評価した。CT 試験片による IGSCC き裂進展速度には本研究の範囲内で、ほう酸、水酸化リチウムおよび溶存水素とも顕著な影響はみられなかった。

Castaño らは材料 316SS、温度 340°C、溶存水素濃度 3.2ppm の条件で、ほう素濃度を 108ppm と 1200ppm に、リチウム濃度を 2~7ppm へ変化させても、IGSCC き裂進展速度に顕著な変化がみられない結果を報告<sup>18)</sup>している。Andresen らは材料 304SS、温度 340°C、溶存水素濃度 3.16ppm の条件で、純水からほう素およびリチウム濃度それぞれ 1000ppm、1ppm へ変化させても IGSCC き裂進展速度に顕著な変化がみられないことを報告<sup>17)</sup>している。本研究の結果は文献の結果を包絡するものであり、PWR 環境では、ほう酸、水酸化リチウムおよび溶存水素濃度は、ステンレス鋼の CT 試験片での IGSCC き裂進展速度に顕著な影響を及ぼすものではないことを示している。

一方、ニッケル基合金では、Andresen らは IGSCC き裂進展速度に溶存水素濃度は影響するが、ほう酸および水酸化リチウム濃度は顕著な影響を及ぼさないことを報告している<sup>17,19)</sup>。ほう酸および水酸化リチウムが IGSCC き裂進展速度に顕著な影響を及ぼさないことについては、ステンレス鋼もニッケル基合金と同様の傾向である。ニッケル基合金で溶存水素濃度が CT 試験片での IGSCC き裂進展速度に影響を及ぼした理由は、IGSCC 感受性の場合と同様に Ni/NiO 相境界で皮膜の不安定化が起こることが考えられる。鉄基であるステンレス鋼では母材中のニッケル濃度が低く、Ni/NiO 相境界の影響が小さく、ニッケル基合金と挙動が異なり、Ni/NiO 相境界を与える溶存水素濃度で IGSCC き裂進展速度がピークを示さず、単調に IGSCC き裂進展速度が増加することは十分に考えられる。

#### ② IGSCC 感受性とき裂進展速度の結果の相違

PWR1 次系模擬環境下では 316SS は、CERT 試験による IGSCC 感受性は水質の影響を受けるのに対し、CT 試験片による IGSCC き裂進展速度は顕著な水質の影響を受けない結果となった。

き裂進展速度に水質が影響するには、き裂先端近傍の水質がバルク水質の影響を受ける必要がある。ほう酸や水酸化リチウムのき裂内部での挙動についての知見はほとんどない。そのため比較的よく知られている硫酸イオンの挙動を参考にした。CT 試験片によるステンレス鋼の IGSCC き裂進展速度は、溶存酸素存在下では硫酸イオンの影響があり増加するが、水素環境下では硫酸イオンの影響がないことを Andresen らが報告<sup>17)</sup>している。また、WOL 試験片によるステンレス鋼の IGSCC き裂進展速度は、溶存酸素存在下では、硫酸イオンの影響があり増加するが、水素環境下では硫酸イオンの影響が生じないことを Hayano らが報告<sup>20)</sup>している。

酸素環境下と水素環境下で IGSCC の挙動が異なることについては、Andresen らが考察<sup>17)</sup>しているように、酸素環境下ではき裂内部での酸素の消費により、き裂内外で電位差が生じることでアニオンがき裂内へ泳動することにより濃縮が起こり、き裂進展速度に影響を及ぼすが、水素環境下では、き裂内外での電位差が起こらないため、アニオンの濃縮が起こらず、き裂進展速度に影響を及ぼさないと考えられる。

また、CT 試験片の場合は、開口部からき裂先端までの間に狭いき裂が存在し、バルク水質の影響を受けにくくなっていると考えられる。一方、CERT 試験の場合、動的な歪がかかり、生成したき裂は大きく開口して、き裂先端の近傍までバルク水と接し、バルク水質の影響を受けやすいと考えられる。また、CERT 試験では、試験開始時に試験片表面にき裂はなく、き裂の発生過程を含んだ評価となっている。き裂の発生に関しては、バルク水と接している界面が起点であり、き裂進展とは異なり、水質の影響を顕著に受けると考えられる。き裂の発生過程に水質が影響することは、溶存水素を添加した高温水中のニッケル基合金の U ベンドや RUB 試験片によるき裂発生試験にほう酸や水酸化リチウムの影響がみられる<sup>13,21)</sup>ことから想定される。

ほう酸や水酸化リチウムが IGSCC に及ぼす影響をさらに機構論的に解明するためには、異なる水質で生成した皮膜の詳細分析が必要であると考えられ、次の第 4 節にその結果を示す。

### 3-4. 皮膜性状に及ぼす影響

#### 3-4-1. IGSCC と水質と皮膜性状

第2節ではほう酸や水酸化リチウムがステンレス鋼のIGSCC感受性に影響を及ぼし、マグネタイトの溶解度が高い水質でIGSCC感受性が高くなる傾向を確認した。また、第3節ではCT試験片によるIGSCCき裂進展にはほう酸や水酸化リチウムが顕著な影響を与えず、CERT試験とは異なりCT試験片では開口していないき裂が存在することを推論した。

ほう酸や水酸化リチウムがIGSCCに及ぼす影響のメカニズムを理解するためには、ステンレス鋼母材と高温水界面に存在する皮膜性状の把握が重要と考えられる。本節では、ほう酸や水酸化リチウム濃度が異なる条件で生成した皮膜性状を詳細に分析することにより、マグネタイトの溶解度を含む水質の変化と皮膜性状の関係を検討する。また、バルク水質の変化がCT試験片き裂先端近傍の皮膜性状に及ぼす影響について検討する。

#### 3-4-2. 試験方法

##### ① 皮膜分析用サンプル

供試材は第2節で述べた0.5TCT試験片で、IGSCCき裂進展試験を実施後、皮膜測定用サンプルを切り出した。IGSCCき裂進展試験の温度は320℃、溶存水素濃度は2.7ppmに固定し、ほう素濃度は50～3500ppm、リチウム濃度は0.05～20ppmまで変化させたものである。IGSCCき裂進展試験の試験時間は592～696時間の範囲であり、試験時間は皮膜が生成するのに十分であるとともに、±8%以内の小さい差となっている。

表面皮膜観察用サンプルは試験後の0.5TCT試験片の応力がかかっていない底部から切り出した。また、IGSCCき裂先端近傍皮膜観察用サンプルはIGSCCき裂を含む断面を厚さ約3mmで切断し、3mm深さの位置から切り出した。なお、き裂進展速度試験時の破面観察により、0.5TCT試験片の側面から約3mmを除いた残りの約9.5mmの範囲に進展したき裂は一樣であり、特異な様子を示していないことから、側面から3mm内側のき裂が平均的なき裂と異なる特性を持つことはないと判断した。サンプルの切り出し方法を図3-4-1に示す。なお、試験片底部はIGSCCき裂進展速度測定試験前に研磨し、3ミクロンのダイヤモンドペースト

で最終仕上げを行った。表面皮膜断面およびき裂先端近傍断面の観察サンプルを作成するために、日立製作所製集束イオンビーム（Focused ion beam, FIB）加工装置 FB-2000A を用いて、断面の薄膜加工を行った。

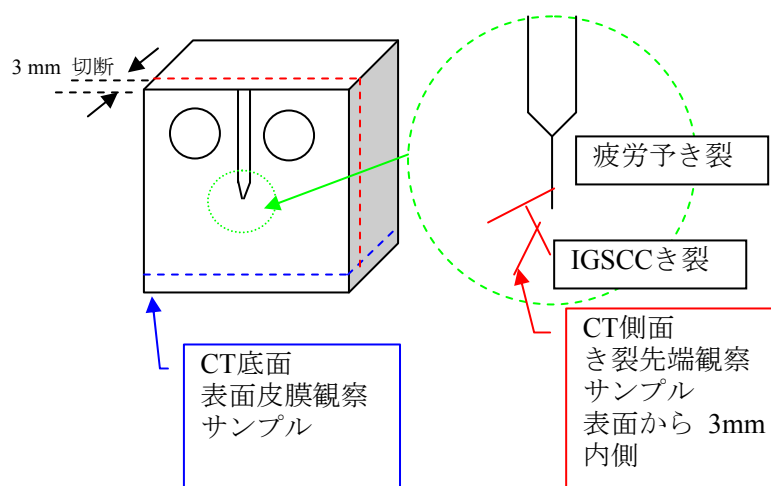


図 3-4-1 皮膜分析用サンプルの切り出し方法

## ② 皮膜の分析方法

外層粒子の形状等の変化を調べるために、Carl Zeiss 製電界型走査型電子顕微鏡（Field emission scanning electron microscope, FE-SEM）ULTRA55 を用いて、表面および断面ミクロ観察を実施した。内層と外層合わせた表面皮膜の厚さを測定するために、オージェ電子分光（Auger electron spectroscopy, AES）を用いてアルゴンガススパッタリングによる深さ方向プロファイル分析を実施し、酸素濃度が表層から半分となる領域を内層と外層合わせた表面皮膜の厚さとして定義した。なお、皮膜厚さは厚さが既知の二酸化ケイ素皮膜のスパッタリング速度を用いて評価した。内層の厚さ等を測定するために、FE-SEM を用いて断面のミクロ観察および日本電子製 AES 装置 SAM680 を用いて断面の元素マッピングを実施した。外層および内層の組成を調べるために、AES を用いて元素のスポット分析および日立製作所製透過型電子顕微鏡（Transmission electron microscope, TEM）HF-3000 および TEM 付属のエネルギー分散型エックス線分析（Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS）を用いて断面観察、断面の元素マッピング、元素のスポット

分析を実施した。表面皮膜の結晶構造を調べるために、リガク製エックス線回折（X-ray diffraction, XRD）装置 RINT-2200 によるエックス線回折と TEM の電子線回折を実施した。XRD による測定には銅の K- $\alpha$  線を用い、試料表面に低角（0.1 度）でエックス線を入射する薄膜エックス線回折法を用いた。

IGSCC き裂先端近傍の皮膜の形状、組成、構造については、TEM を用いたマイクロ観察、電子線回折および TEM 付属の EDS を用いた元素マッピング、スポット分析を実施した。

### 3-4-3. 試験結果

#### ① 表面皮膜外観および厚さ

ほう素濃度を 500～3500ppm まで、リチウム濃度を 0.05～20ppm まで変化させた水質で生成した表面皮膜を FE-SEM を用いて観察した結果を図 3-4-2 に示す。いずれの場合も表面は粒子状の付着物で覆われているが、そのサイズと密度に違いがみられる。ほう酸濃度が高い水質では粒子が小さく、観察視野内に多くの粒子が観察される傾向がみられた。また水酸化リチウム濃度が高い水質では粒子が大きく、観察視野内を覆う割合も大きくなる傾向がみられる。ほう素濃度 500ppm でリチウム濃度 2ppm の水質を標準水質、ほう素濃度 3500ppm でリチウム濃度 2ppm の水質を高 B 水質、ほう素濃度 500ppmB でリチウム濃度 20ppm 水質を高 Li 水質として、観察視野内の粒子サイズの頻度分布比較した結果を図 3-4-3 に示す。図 3-4-3 (a)に示すように高 B 水質では観察視野内で最大の粒子径は約 1.6 $\mu$ m であり、粒子径が 0.5 $\mu$ m 以下のものが多くみられる。一方、図 3-4-3 (b)に示すように高 Li 水質では観察視野内で最大の粒子径は約 2.4 $\mu$ m であり、粒子径が 0.5-1 $\mu$ m のものが多くを占めている。

外層および内層を含めた表面皮膜の厚さを調べるために、AES を用いてアルゴンガススパッタリングによる深さ方向プロファイル分析を実施し、表面皮膜厚さを測定した結果を図 3-4-4 に示す。ほう酸濃度の増加に伴い表面皮膜厚さが薄くなる傾向が明確にみられた。水酸化リチウムの影響はほう酸ほど明確ではないが、濃度の増加に伴い表面皮膜厚さが厚くなる傾向がみられた。なお、分析領域は外層の凹凸約 1 $\mu$ m より十分に大きい約 50 $\times$ 50 $\mu$ m とした。

表面皮膜の断面を FE-SEM を用いて観察し、水質による違いを比較した結果を

図 3-4-5 に示す。表面観察から確認された粒子状の付着物のほかに、母材とはコントラストの異なる薄い層が母材との界面に観察され、いずれのサンプルも皮膜は 2 層構造をしている。以後、粒子状の付着物を外層、母材側の層を内層と呼ぶこととする。図 3-4-5 からわかるように内層厚さは水質によって異なる。試料内で厚さは不均一であるため、1 つの水質条件について 3 断面を観察し、1 つの断面について視野内を 10 等分して内層厚さを計測し、30 点の計測値から内層厚さの平均と最大値を評価した結果を図 3-4-6 に示す。高 B 水質、標準水質、高 Li 水質で生成した内層厚さの平均はそれぞれ、0.04、0.18、0.21 $\mu\text{m}$  であり、最大はそれぞれ 0.06、0.42、0.55 $\mu\text{m}$  である。ほう酸濃度が高い方が内層厚さは薄く、水酸化リチウム濃度が高い方が内層厚さは厚くなる傾向がみられた。また、内層厚さが厚い方が内層厚さの最大値と平均値の差が大きい傾向がみられた。また、内層の高温水側表面は平滑であり、元の金属母材表面が残っていると考えられる。全体として図 3-4-6 の内層厚さの変化の傾向は図 3-4-4 の全皮膜厚さのデータの傾向とよく対応している。

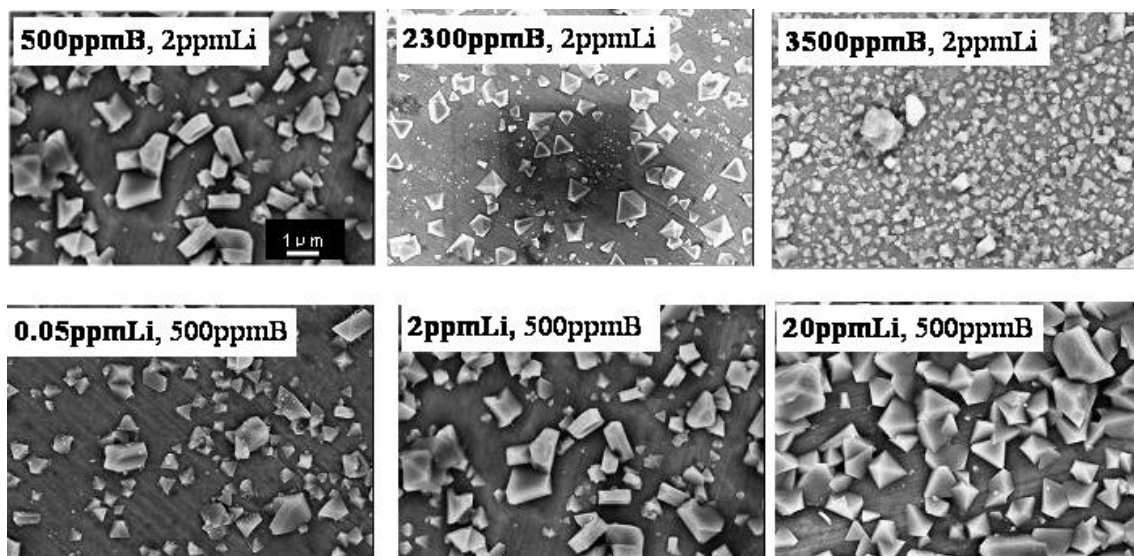


図 3-4-2 表面皮膜の外観 SEM 像

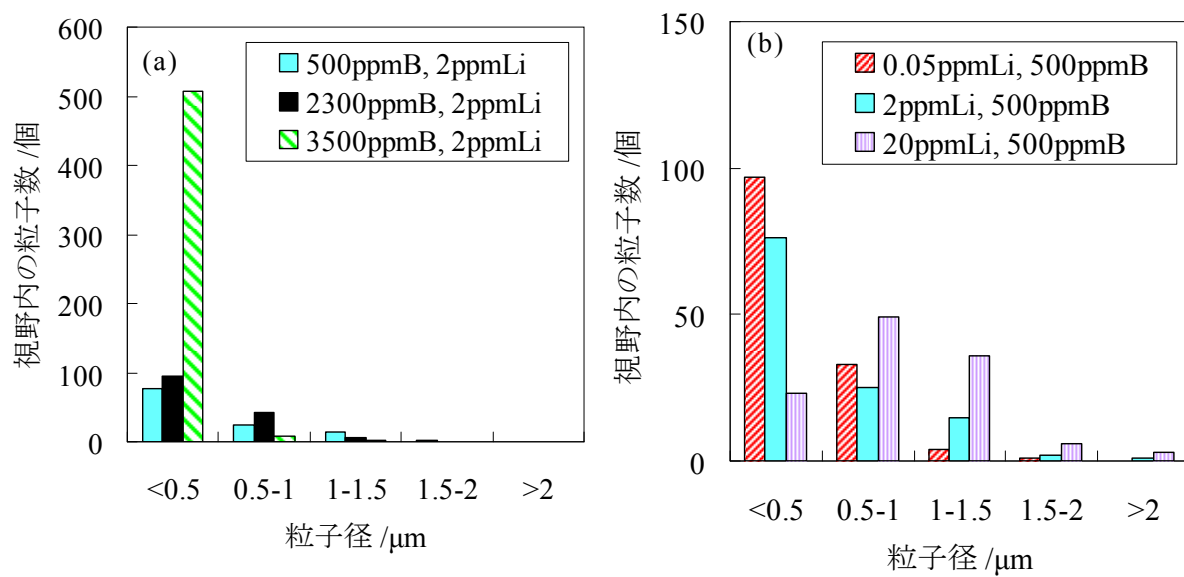


図 3-4-3 表面皮膜粒子サイズの頻度分布に及ぼすほう酸 (a)  
および水酸化リチウム (b) の影響

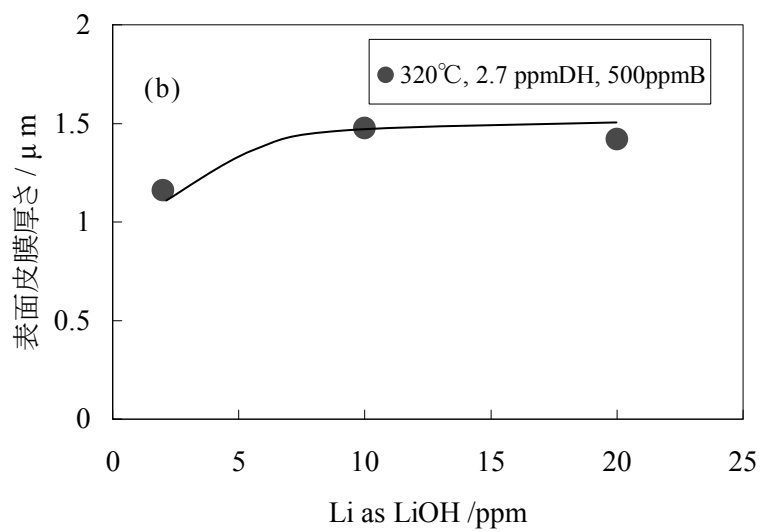
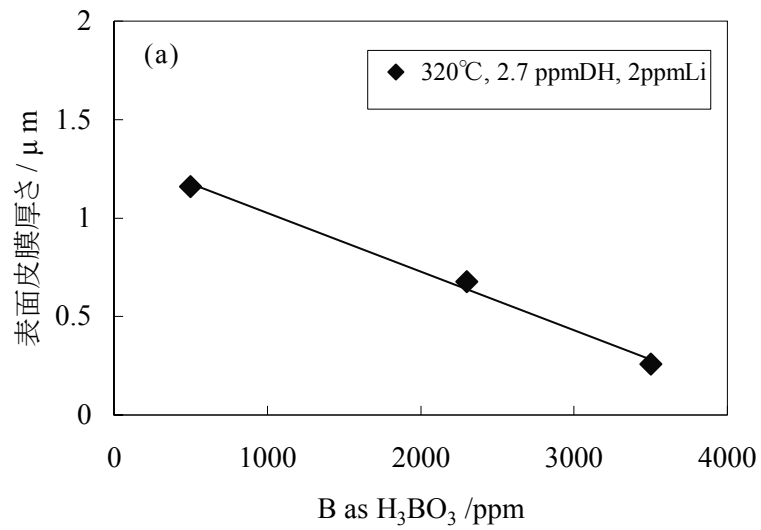


図 3-4-4 内外層合わせた皮膜厚さに及ぼす  
ほう酸の影響 (a) および水酸化リチウムの影響 (b)



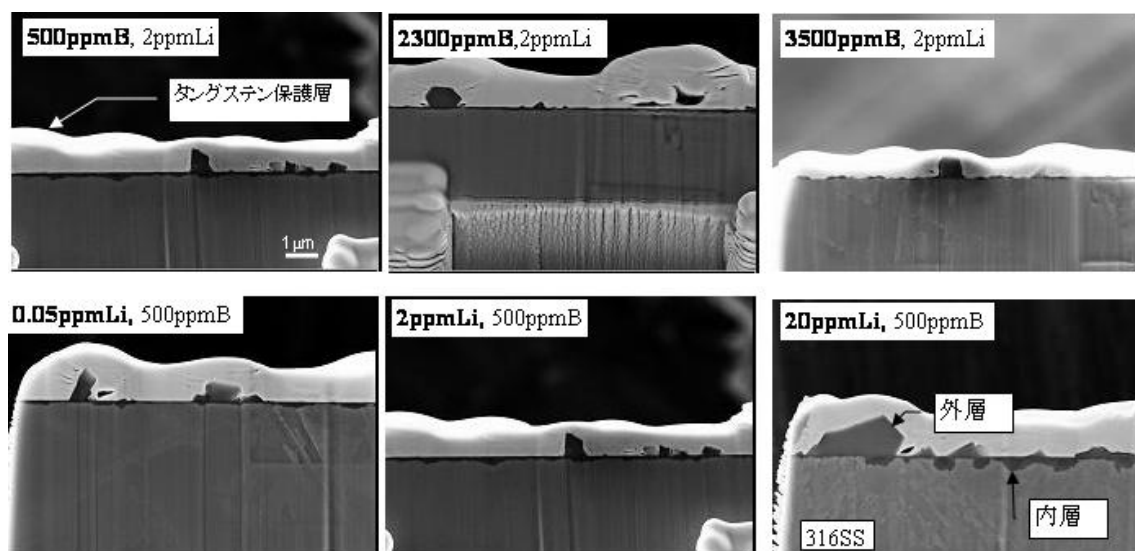


図 3-4-5 表面皮膜の断面 SEM 像

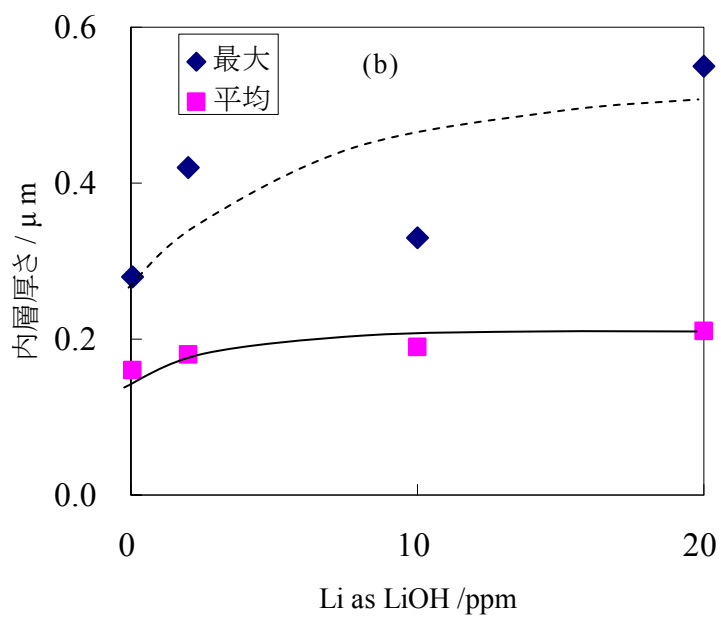
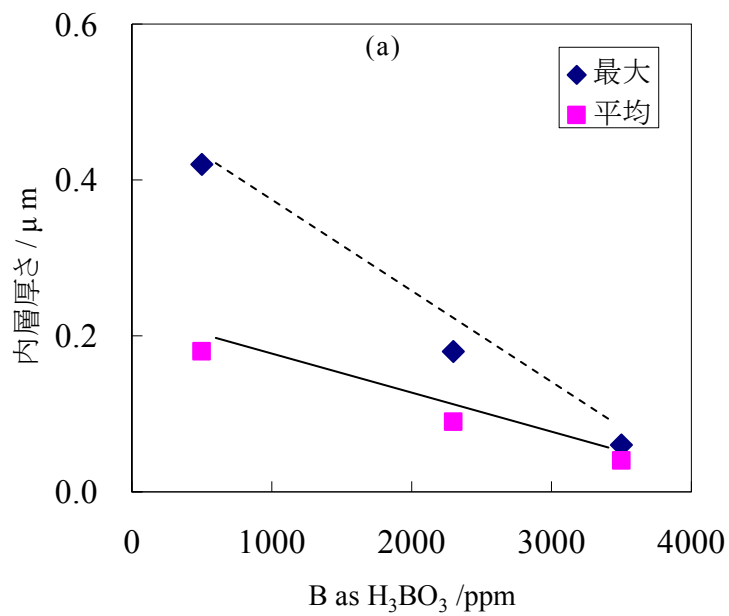


図 3-4-6 内層皮膜厚さに及ぼすほう酸の影響 (a)  
および水酸化リチウム (b) の影響

## ② 表面皮膜構造および組成

外層および内層を構成する元素組成に及ぼすほう酸および水酸化リチウム濃度の影響を調べるために、高 B 水質、標準水質および高 Li 水質で生成した表面皮膜断面を AES を用いて元素マッピングした結果を図 3-4-7 に示す。いずれの水質においても、外層は鉄と酸素が多く、内層はクロムと酸素が多いことがわかった。外層の組成を調べるために、AES でスポット分析した結果を図 3-4-8 に示す。外層は鉄と酸素を主体とし、わずかなクロムとニッケルが検出された。なお、分析値は 3 断面の平均値である。この分析結果は Terachi らが PWR1 次冷却材模擬水中で 316SS に生成した外層の組成を TEM/EDS で分析した結果<sup>22)</sup>と整合している。なお、外層からは有意なほう素やリチウムは検出されなかった。高 B 水質で生成した内層は薄い個所では厚さが 30nm 程度しかなく、ビーム径が 25nm 程度である AES のスポット分析では測定が難しいため、内層の組成をビーム径が 1nm 程度まで絞れる TEM/EDS のスポット分析で調べた。その結果を図 3-4-9 に示す。内層は母材に比べて鉄が少なく、クロムが増加しており、鉄、クロム、ニッケルの比率は約 4:4:2 であること、水質によって顕著な差がないことがわかった。なお、分析値は 3 断面の平均であり、酸素を除いて計算した。この結果は Terachi らが PWR1 次冷却材模擬水中（2300ppmB+2ppmLi）で 316SS に生成した内層の組成を TEM/EDS で分析した結果<sup>22)</sup>と整合している。なお、内層からも有意なほう素やリチウムは検出されなかった。

外層および内層の構造を調べるために実施した TEM を用いた断面のミクロ観察および電子線回折パターンを図 3-4-10 に示す。電子線回折パターンから、外層はスピネル酸化物、内層は微細な粒のスピネル酸化物であると判断され、その構造は水質により顕著な差がなかった。また、TEM の観察結果からも高 B 水質で生成した内層の方が標準水質で生成した内容より薄いことが示された。

皮膜の結晶構造を XRD を用いて薄膜エックス線回折法にて調べた結果を図 3-4-11 に示す。回折角  $2\theta$  を  $20\sim 100^\circ$  の範囲とした結果、 $40\sim 60^\circ$  の範囲とした結果および  $62\sim 64^\circ$  の範囲とした結果をそれぞれ上段、中段、下段に示す。図中には高 B 水質、標準水質、高 Li 水質で得られた回折パターンを縦軸をずらして示し、ステンレス鋼やマグネタイト等の主要な回折ピーク位置とその相対強度をマーカーにて示した。エックス線回折から得られた主要な回折ピークはマグネタイ

トと母材であるステンレス鋼で構成されている。標準水質と高 Li 水質で生成した皮膜はほとんど同じスペクトルが得られた。高 B 水質で生成した皮膜は標準と高 Li 水質で生成した皮膜に比べて薄いため、母材であるステンレス鋼のピークが強くてでている。また、標準水質と高 Li 水質で生成した皮膜はわずかではあるが  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  のピークの影響がみられ、ピークがブロードになっている。

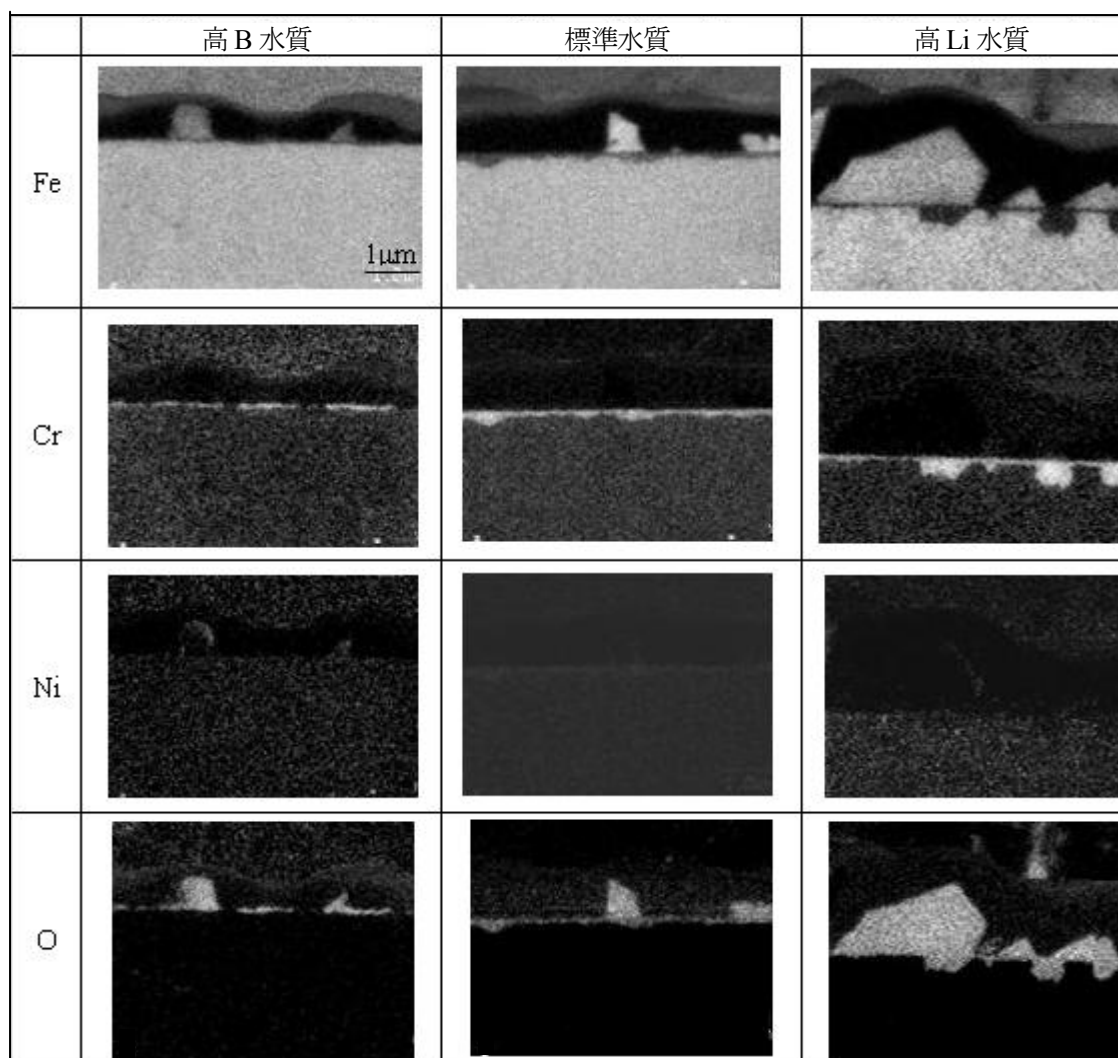


図 3-4-7 表面皮膜の断面の元素マッピング

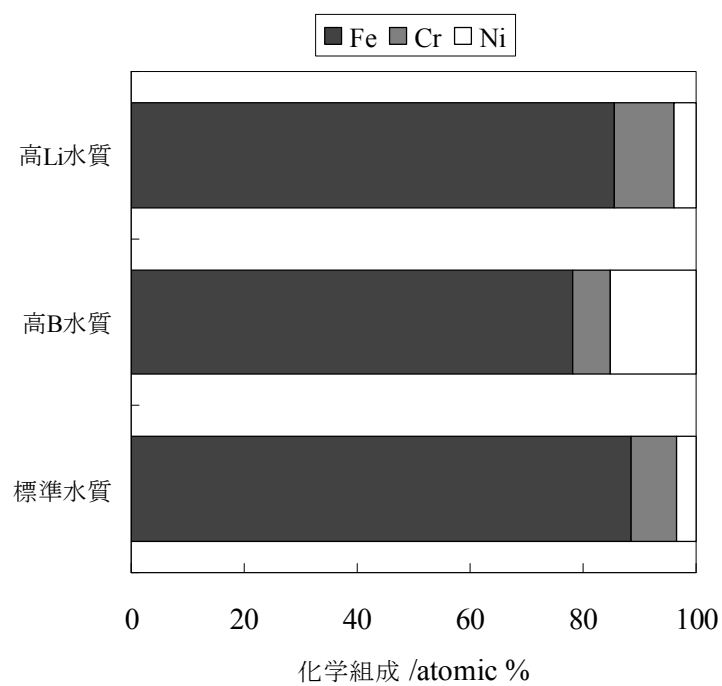


図 3-4-8 AES 分析による外層皮膜組成

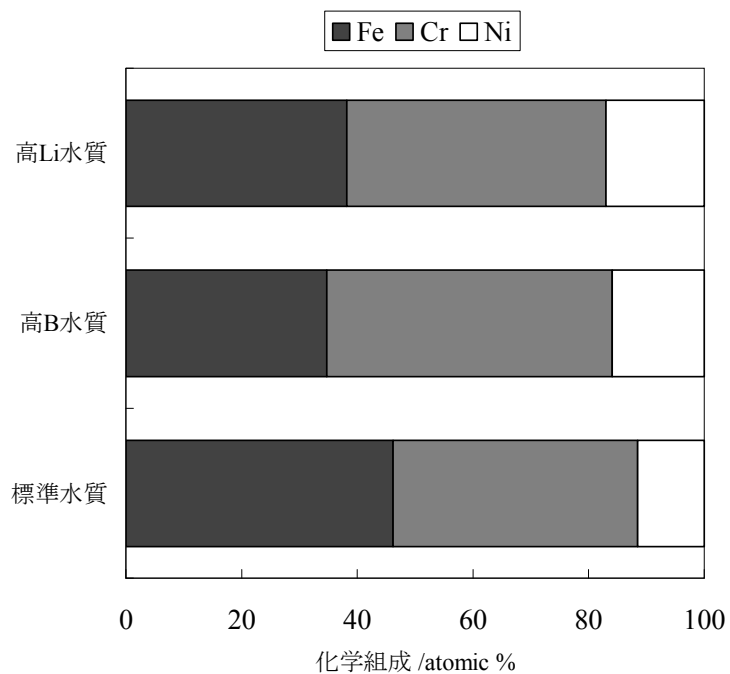


図 3-4-9 TEM/EDS 分析による内層皮膜組成

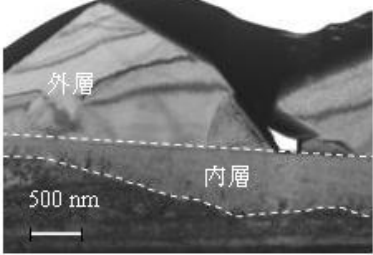

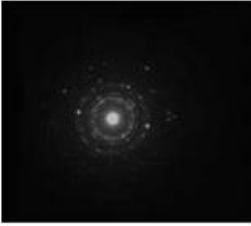
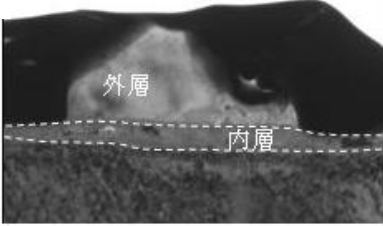
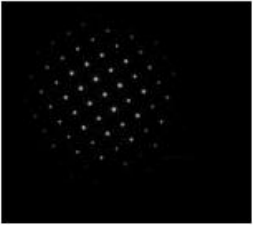

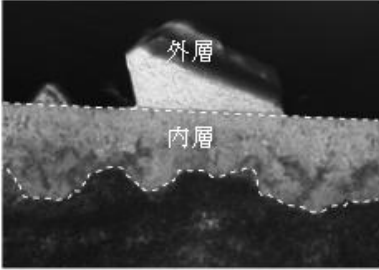

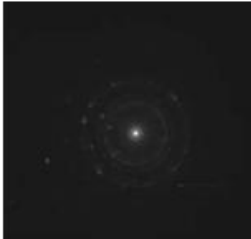
	TEM 明視野	電子線回折	
		外層	内層
高Li水質			
高B水質			
標準水質			

図 3-4-10 表面皮膜断面の TEM 観察および  
内外層皮膜の電子線回折

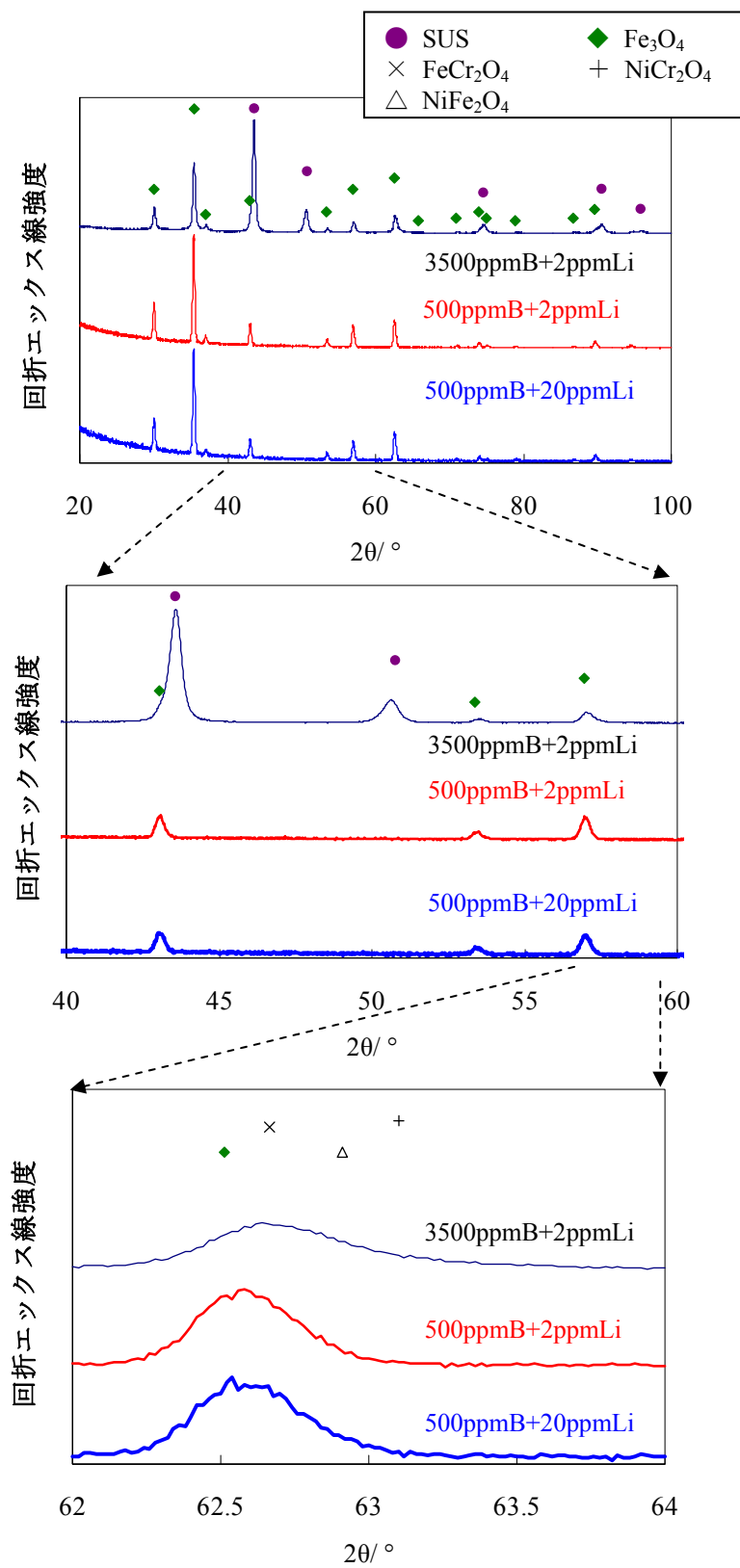


図 3-4-11 薄膜エックス線回折法による結晶構造

### ③ き裂先端近傍皮膜

IGSCC き裂先端近傍の TEM 観察結果を図 3-4-12 に示す。IGSCC き裂内部には粒子状の物質が存在し、母材との境界にはコントラストの異なる薄い層が観察された。表面皮膜の観察結果と対応させ、IGSCC き裂内部の粒子状の物質を外層、母材との境界に存在する薄い層を内層と判断した。なお、3500ppmB の試料には作成中に発生した割れがみられる。

IGSCC き裂先端近傍の TEM/EDS による元素マッピング結果を図 3-4-13 に示す。表面皮膜と同様に外層は鉄を主体とした酸化物、内層は外層に比べてクロムの割合の高い酸化物であり、高 B、高 Li の水質でも顕著な差がなかった。

IGSCC き裂先端近傍の電子線回折パターンを図 3-4-14 に示す。電子線回折パターンから、外層はスピネル酸化物、内層は微細な粒のスピネル酸化物であることが確認され、その構造は高 B、高 Li の水質でも顕著な差がなかった。

IGSCC き裂先端近傍の外層皮膜の TEM/EDS による組成分析結果を図 3-4-15 に、内層皮膜の TEM/EDS による組成分析結果を図 3-4-16 示す。なお、分析値は視野内 3 箇所での平均値である。外層は鉄を主体とした酸化物であり、内層は母材に比べて鉄が少なく、クロムが増加していること、高 B、高 Li の水質でも顕著な差がないことがわかった。



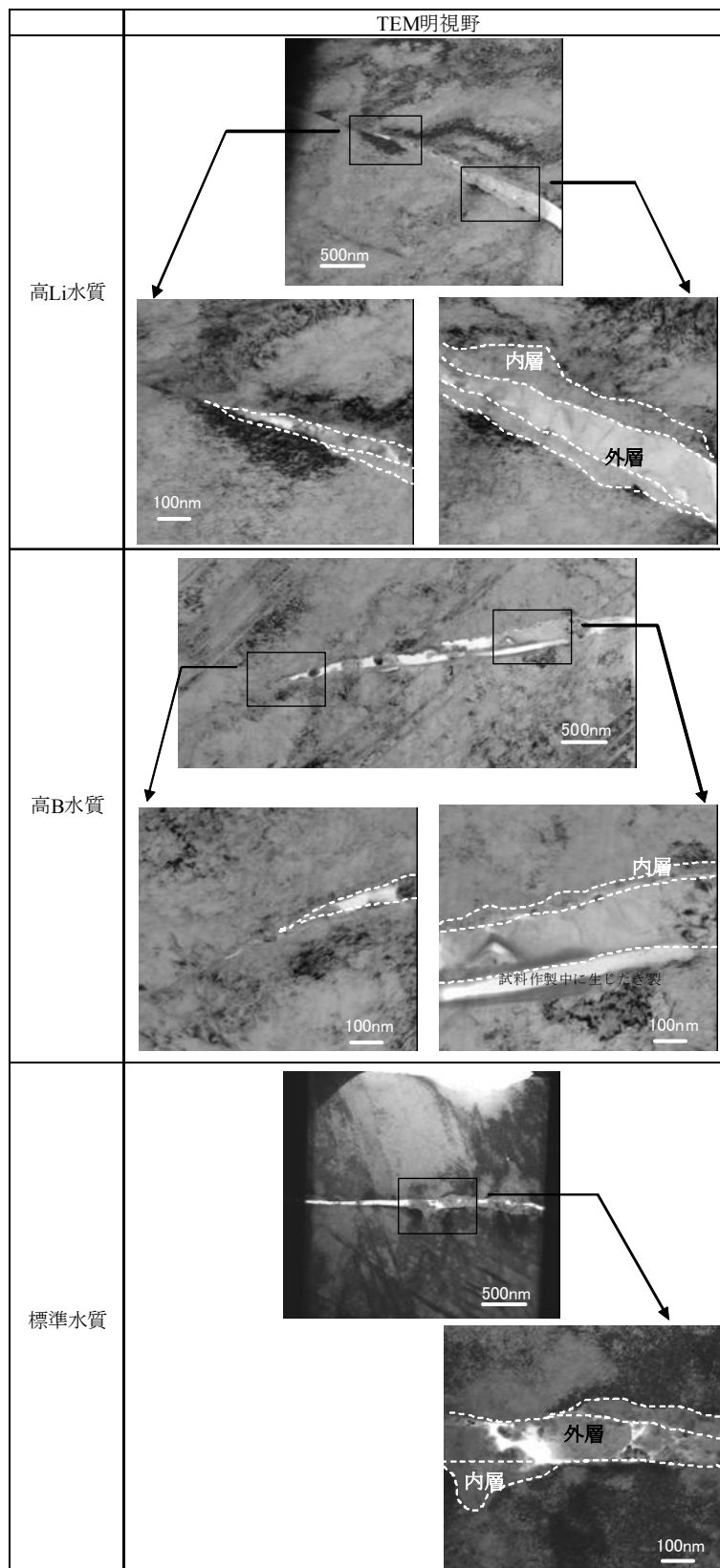


図 3-4-12 き裂先端近傍の TEM 像

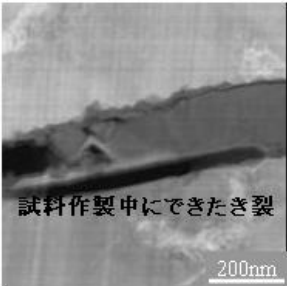
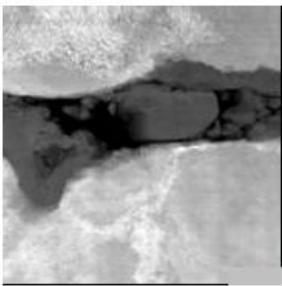
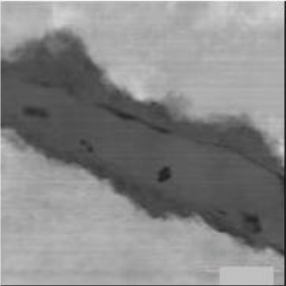
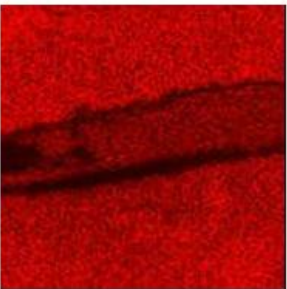
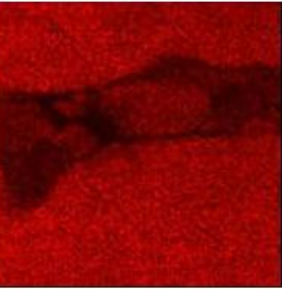
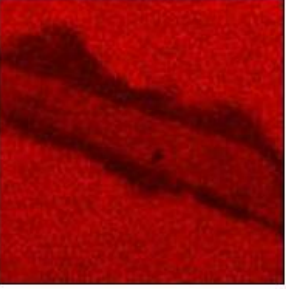
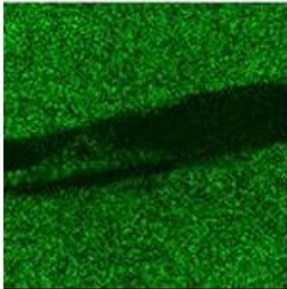
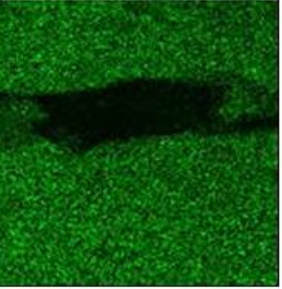
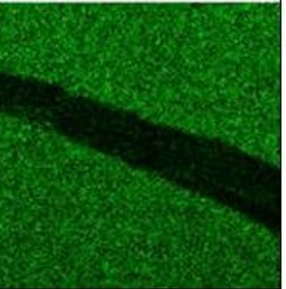
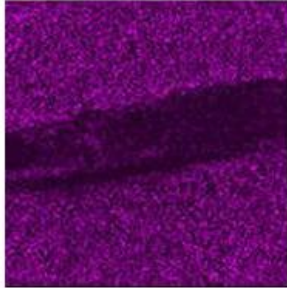
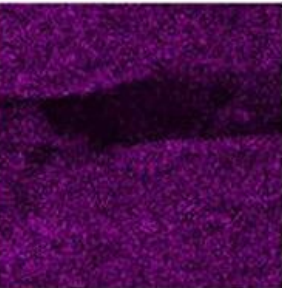
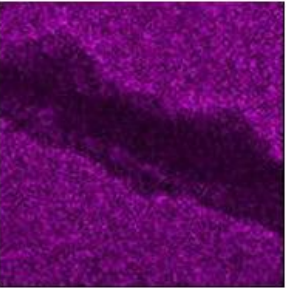
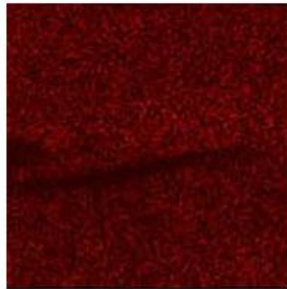
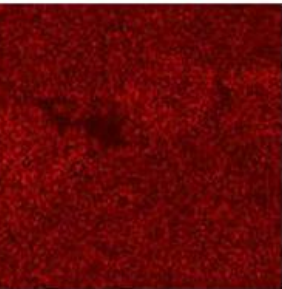
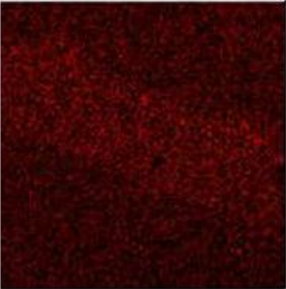
	高 B 水質	標準水質	高 Li 水質
STEM			
Fe			
Cr			
Ni			
O			

図 3-4-13 き裂先端近傍皮膜の元素マッピング

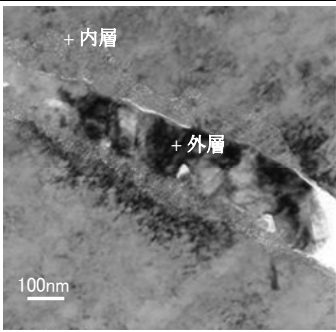
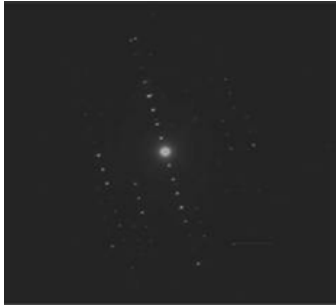

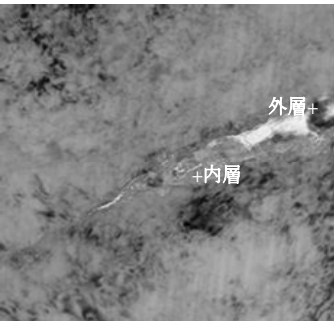

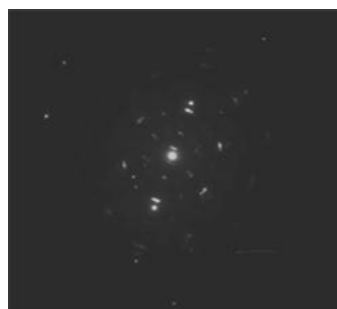
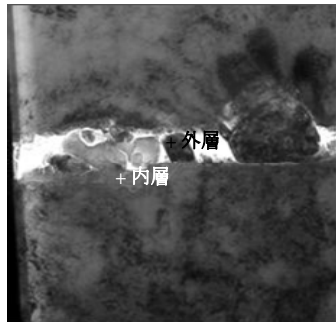


	TEM 明視野	電子線回折	
		外層	内層
高Li水質			
高B水質			
標準水質			

図 3-4-14 き裂先端近傍皮膜の電子線回折

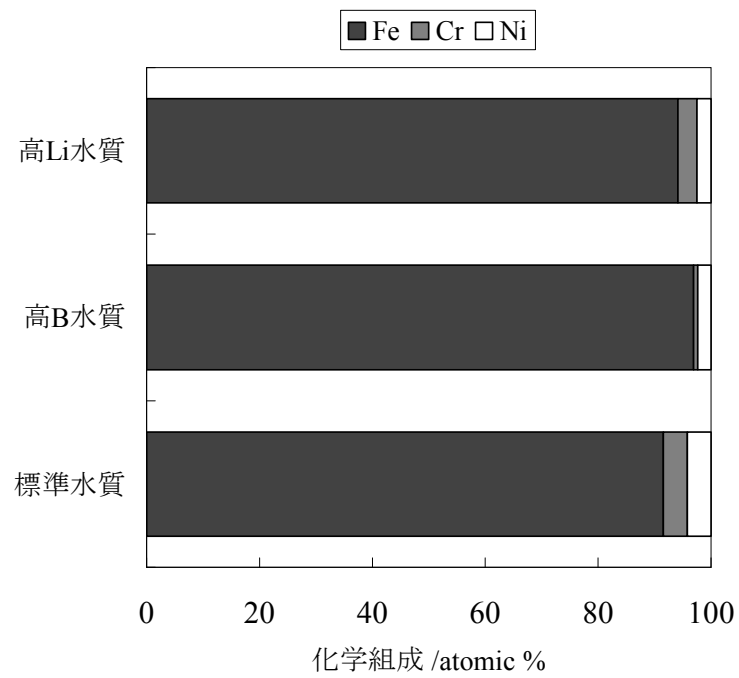


図 3-4-15 き裂先端外層皮膜の組成

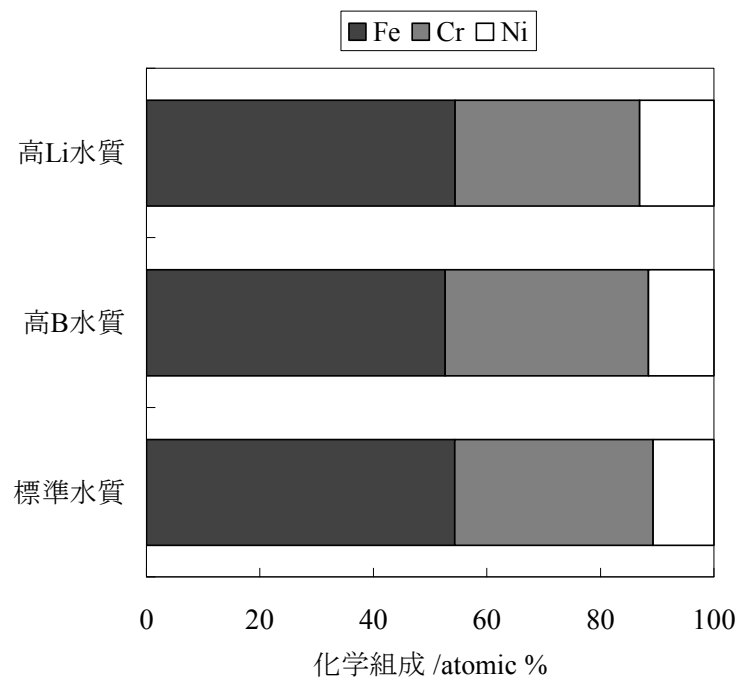


図 3-4-16 き裂先端内層皮膜の組成

#### 3-4-4. 考察

##### ① 表面皮膜構造や組成に及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響

本研究で調べた PWR1 次冷却材模擬環境中でステンレス鋼に生成した表面皮膜は、粒子状の外層と母材との界面に内層の 2 層構造であった。外層の組成は AES および TEM/EDS を用いた分析からほとんど鉄と酸素であり、その構造は電子線回折およびエックス線回折からマグネタイトであることが確認された。内層の組成は AES および TEM/EDS を用いた分析から母材に比べて鉄が少なく、クロムとニッケルが増加しており、鉄、クロム、ニッケルの比率は約 4 : 4 : 2 である酸化物であることがわかった。また、内層の結晶構造は電子線回折から微細な粒子からなるスピネル型結晶であること、XRD の結果から  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  が存在する可能性が示された。320°C における Fe-H<sub>2</sub>O 系および Fe-Cr-H<sub>2</sub>O 系の Pourbaix ダイアグラムを図 3-4-17 に示す。図中には本研究のほう酸および水酸化リチウム濃度に対応する pH と電位の範囲を太い実線で示してある。Fe-H<sub>2</sub>O 系では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が安定であり、Fe-Cr-H<sub>2</sub>O 系では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  か  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  が安定であるのがわかる。以上から内層酸化物は  $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$  と推定された。ほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させても皮膜厚さ以外の構造や組成に変化はなかった。表面皮膜の基本的構造は、Terachi らが水素濃度を変化させた PWR 環境中で生成した 316SS の表面皮膜性状を観察した結果<sup>25-29)</sup>と整合している。また材料は異なるが、Couvant らや Lozano-Perez らが PWR 環境中で生成した 304SS の表面皮膜性状を観察した結果<sup>30-33)</sup>とも整合している。

本研究の範囲内でほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させても表面皮膜の基本的な構造が変化していないことから、皮膜の生成過程は同一であると考えられる。PWR1 次冷却材模擬環境中でステンレス鋼の表面皮膜の生成過程としては、Terachi らが考察<sup>15,22,25)</sup>しているように、粒子状の外層は母材から腐食により溶出した鉄イオンが第 2 章第 4 節第 1 項に示した Schikorr 反応によってマグネタイトとなり析出したものと考えられる。内層表面の形状は、母材側の酸化物と金属の界面は不均一であるのに対し、高温水側の内層表面は平滑であり、もともとの母材表面の形状が残っていると考えられ、内層は鉄イオンの溶出の対反応で酸素が内方に拡散したものであると考えられる。

鉄が母材から選択的に溶出するのはクロムやニッケルに比べて鉄の固体中の拡

散が速いことが関係していると考えられる。Robertson は脱気水中の低炭素鋼での皮膜の生成過程は酸素の金属中への拡散過程が律速であると考察し、スピネル酸化物中の金属拡散係数は  $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Co} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Cr}$  であるとしている<sup>34)</sup>。また、Smith はスピネル酸化物の金属の拡散係数を測定し、温度  $655 \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲で、Cr の拡散係数は Fe より 2 ケタ程度低いことを示している<sup>35)</sup>。さらに Allen らはスピネル酸化物中の金属のサイト選択エネルギー (crystal field site preferential energy, CFPE) において、 $\text{Cr}^{3+}$  イオンが  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンより大きいことを示しており<sup>36)</sup>、スピネル酸化物中の Cr 濃度が高くなった状態では格子間移動が制限され、その結果拡散が抑制されると考えられる。内層が厚いほど拡散障壁として強く働くと考えられる。ほう酸や水酸化リチウム濃度が異なることにより、腐食環境が異なり、腐食による鉄の溶出の駆動力に対応するのに必要な拡散障壁の厚さが異なると考えられる。

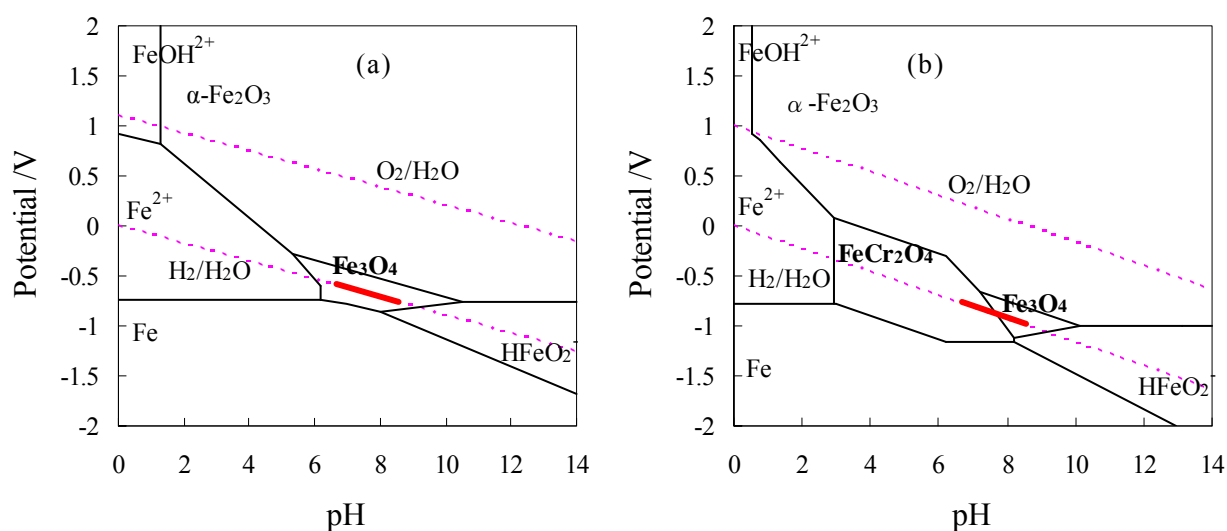


図 3-4-17 320°C における Pourbaix ダイアグラム

Fe-H<sub>2</sub>O 系 (a) および Fe-Cr-H<sub>2</sub>O 系 (b)

## ② 表面皮膜厚さに及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響

ほう酸および水酸化リチウム濃度を変化させても、316SS の表面皮膜の構造や組成には顕著な影響はみられなかった。一方で、外層の粒子径分布や内層の厚さに水質の影響がみられ、ほう酸濃度が低く、水酸化リチウム濃度は高い水質で、外層は粒子径が大きく、内層は厚く、内層の厚さが不均一で厚さの最大値と平均値の差が大きくなる傾向がみられた。先ほど考察したように、表面皮膜の形成過程としては、母材中の鉄が内層を拡散し、高温水中へ鉄イオンとして溶出し、Schikorr 反応によってマグネタイトとなり析出したものが外層となり、その対反応で酸素が金属母材中に拡散したものが内層となったと考えられる。この場合、元の金属体積に対する酸化物の体積比である Pilling-Bedworth ratio はスピネル酸化物で約 2.1 である。元の金属体積が内層の体積であると考ええると、酸化物の体積が内層の体積の約 2 倍であることより、内層の体積と外層の体積はほぼ等しくなるはずである。また、金属母材の鉄、クロム、ニッケルの比率は前出の表 3-3-1 に示すように約 7:2:1 であり、内層の鉄、クロム、ニッケルの比率は前出の図 3-4-9 より約 2:2:1 であることから、母材金属の約半分の鉄が主に溶出して内層を形成し、溶出した鉄が再析出して外層を形成したと考えられる。AES のスパッタリングから求めた内層と外層合わせた表面皮膜厚さと内層厚さ（最大）の関係を図 3-4-18 に示す。AES スパッタリングで評価した内層と外層合わせた表面皮膜厚さと SEM により評価した内層厚さにより相関がみられた。また、図 3-4-18 の傾きから内層と外層合わせた皮膜厚さは内層厚さの約 2 倍であると考えられる。AES スパッタリングで評価した表面皮膜厚さと SEM により評価した皮膜厚さは、評価方法が異なるため、皮膜厚さの定量的な比較には限界があるが、内層と外層合わせた表面皮膜厚さと内層厚さの比がおおよそ 2 となっていることは、鉄が溶出した分（内層）とマグネタイトの再析出（外層）がバランスしていると考えられる。ほう酸や水酸化リチウム濃度の変化が皮膜厚さに影響する理由として、鉄が溶出する駆動力が影響していると考えられ、マグネタイトの溶解度の観点から後で考察する。

内層厚さは不均一であり、内層厚さの厚いサンプルほど厚さの最大値と平均値の差が大きいことが観察された。内層の成長には固体中の鉄の外方や酸素の内方拡散が必要であり、金属中での固体中拡散のしやすさに差があると考えられる。

Lozano-Perez らは 304SS の表面皮膜やき裂を観察し、変形帯に沿った選択的な酸化を報告<sup>30)</sup>している。本研究では内層厚さの厚い部分に変形帯等組織上の特異な点は見い出せなかったため、皮膜の拡散のしやすさの違いを説明するには、さらにナノスケールの観察などほかの手法を組み合わせることで拡散パスの違いを評価する必要がある。

ほう酸と水酸化リチウム濃度の違いによる表面皮膜外層および内層の差を示す模式図を図 3-4-19 に示す。図の左側が高 B 水質、真中が標準水質、右側が高 Li 水質で生成した皮膜を示している。本研究で観察した範囲ではほう酸や水酸化リチウム濃度を変化させても表面皮膜の基本的な構造や組成は変化しないため、同じ過程で生成すると考えられる。すなわち、金属中から鉄が選択的に溶出し、Schikorr 反応によってマグネタイトとなり再析出し、粒子状の外層皮膜となり、クロムおよびニッケルはその多くが固体中に残り、鉄が溶出した後には酸素が内方拡散し、内層を生成する。高 B 水質では後で考察するようにマグネタイトの溶解度が低いため、鉄が溶出する駆動力が小さく、腐食量が少なく、皮膜の厚さは薄くなる。ほう酸濃度の低下や水酸化リチウム濃度の上昇は、マグネタイトの溶解度を増加させ、鉄が溶出する駆動力が高くなり、腐食量を増加させ、皮膜の厚さは厚くなる。皮膜の厚さは鉄の溶出と酸素や鉄の固体中の拡散のバランスで決まるため、高 Li 水質のようにマグネタイトの溶解度が高い条件では、たとえ鉄の溶出の駆動力が高くても、対応する固体中の拡散が律速過程となり、皮膜の成長が抑制され、皮膜厚さが標準水質に比べて顕著には増加していないと考えられる。



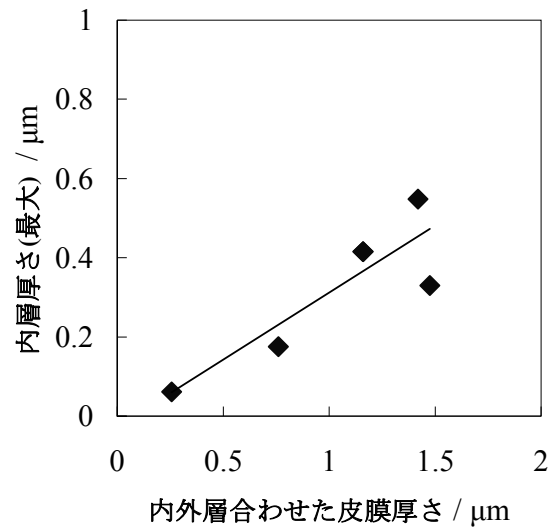


図 3-4-18 内外層合わせた皮膜厚さと内層厚さの関係

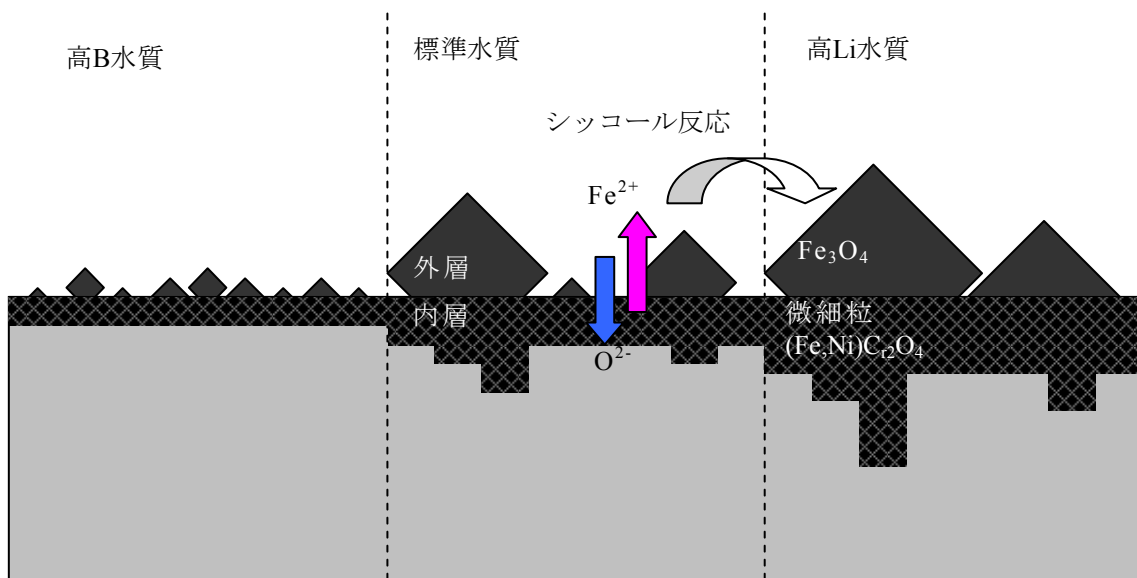


図 3-4-19 ほう酸および水酸化リチウムによる  
SUS316 皮膜の変化イメージ

### ③ き裂先端近傍の皮膜性状に及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響

IGSCC き裂先端近傍の皮膜には、表面皮膜と同様に 2 層構造がみられ、き裂内部の外層は粒子状のマグネタイトであり、母材との境界の内層は微細な粒のスピネル酸化物であり、 $(\text{Fe,Ni})\text{Cr}_2\text{O}_4$  と推定される。この結果は、Terachi らが PWR 環境中 316SS の CERT 試験片の IGSCC き裂先端を観察した結果<sup>26)</sup>や Lozano-Perez らが PWR 環境中 304SS の CT 試験片の IGSCC き裂先端を観察した結果<sup>31)</sup>と整合している。き裂先端近傍皮膜の構造および組成はバルク水質の違いによる顕著な変化はみられなかった。また、き裂先端近傍皮膜は、表面皮膜の外層および内層の構造や組成と比べて顕著な変化はみられなかった。皮膜厚さに関しては、顕著な差といえるほどの変化はみられなかった。き裂先端近傍の皮膜性状がバルク水質の違いによる顕著な変化がみられなかったことは、第 3 節で述べた CT 試験片を用いたき裂進展速度がバルク水質の違いによる顕著な変化がみられなかったことに対応すると考えられる。

CT 試験片を用いたき裂進展試験で生じたき裂先端近傍には開口していないき裂が存在し、ほう酸や水酸化リチウム濃度といった水質の影響を受け難いと考えられる。BWR のように溶存酸素が存在する系では、き裂内部の酸素の消費により、き裂内外で電位差が生じ、アニオンが濃縮し、pH が低下するといったことが知られているが<sup>17)</sup>、PWR のように水素が添加された系では、き裂内外の電位差が生じないため、き裂内部で皮膜性状が変化することが考えにくい。なお、CERT 試験での IGSCC 感受性が水質に依存し、CT 試験片を用いたき裂進展試験とは異なる結果の原因について、CERT 試験ではき裂の開口によりバルク水質の影響を受け易くなること、CERT 試験が発生を含んだ評価になっており、発生には水質の影響を顕著に受けると考えられることを考察した。本研究の皮膜分析の結果はその考察を支持するものであった。

### 3-5. マグネタイト溶解度の観点からの皮膜性状と IGSCC 感受性

#### 3-5-1. 水質がマグネタイトの溶解度へ及ぼす影響

pH、溶存水素および温度を含めた水質の指標としてマグネタイトの溶解度を検討した。Terachi らは、PWR1 次冷却材と接するステンレス鋼の表面の酸化皮膜を分析し、マグネタイトからなる外層とクロムが富化したスピネル酸化物の 2 層構造の皮膜で覆われていること、ほう酸濃度や溶存水素濃度を变化させた条件での 316SS の表面皮膜を観察し、ほう酸濃度が低く、溶存水素濃度が高い、マグネタイトの溶解度が高い条件で表面皮膜厚さが厚くなること、外層のマグネタイトは母材から溶出した鉄が再析出したもので内層のスピネル酸化物は酸素が内方へ拡散したものだと推論できることなどを報告している<sup>15,16)</sup>。この報告によれば、PWR 環境では 316SS の腐食においては、鉄が選択的に溶出し再析出するが、マグネタイトの溶解度が高いということは、ステンレス鋼と 1 次冷却材界面における飽和する鉄イオンの濃度が高くなり、バルク水の鉄イオンとの濃度勾配が大きくなるということである。このため母材から 1 次冷却材への鉄イオンの溶出の駆動力が高くなり、腐食が進行すると考えられる。そのためマグネタイトの溶解度は PWR 環境で 316SS の腐食の起こりやすさを示す指標として考えられる。

マグネタイトの溶解度は pH と温度と溶存水素濃度に依存する。ほう酸濃度 (B)、水酸化リチウム濃度 (Li)、溶存水素濃度 (DH) および温度 (T) とマグネタイトの溶解度の関係を図 3-5-1 に示す。高温水中でのマグネタイトの溶解度は 2 価と 3 価の鉄イオンの総和として計算により求めた。計算の詳細は第 2 章第 3 節に示した。水質と温度の基準として、ほう酸をほう素換算で 500ppm、水酸化リチウムをリチウム換算で 2ppm、溶存水素濃度 2.7ppm、温度 320°C とし、黒丸で示した。基準の水質では pH は約 7.6、マグネタイトの溶解度は約 3.4ppb である。基準の水質からほう酸および水酸化リチウム濃度を变化させた場合の pH とマグネタイトの溶解度の関係を図中に細い実線で示す。基準の水質からほう酸をほう素換算で 3500ppm まで増加させると、pH は約 6.7 へ低下し、マグネタイトの溶解度は約 1.5ppb へ減少する。基準の水質から水酸化リチウムをリチウム換算で 20ppm まで増加させると、pH は約 8.6 へ上昇し、マグネタイトの溶解度は約 24ppb へ増加する。基準の水質から溶存水素濃度を变化させた場合の pH とマグネタイトの溶解度の関係を図中に太い実線で示す。溶存水素濃度を变化させても pH は変化

しない。溶存水素を 1.4ppm から 4.1ppm を変化させてもマグネタイトの溶解度は約 2.7ppb から 3.9ppb にしか変化しない。基準の水質から温度を変化させた場合の pH とマグネタイトの溶解度の関係を図中に中太の実線で示す。温度を 250 から 340°C へ変化させると、pH は約 6.9 から 8.5 へ変化し、マグネタイトの溶解度は約 1.2ppb から 8.3ppb へ変化する。本研究の試験範囲ではほう酸濃度が低いほど、リチウム濃度が高いほど、溶存水素濃度が高いほど、温度が高いほどマグネタイトの溶解度は大きくなる。

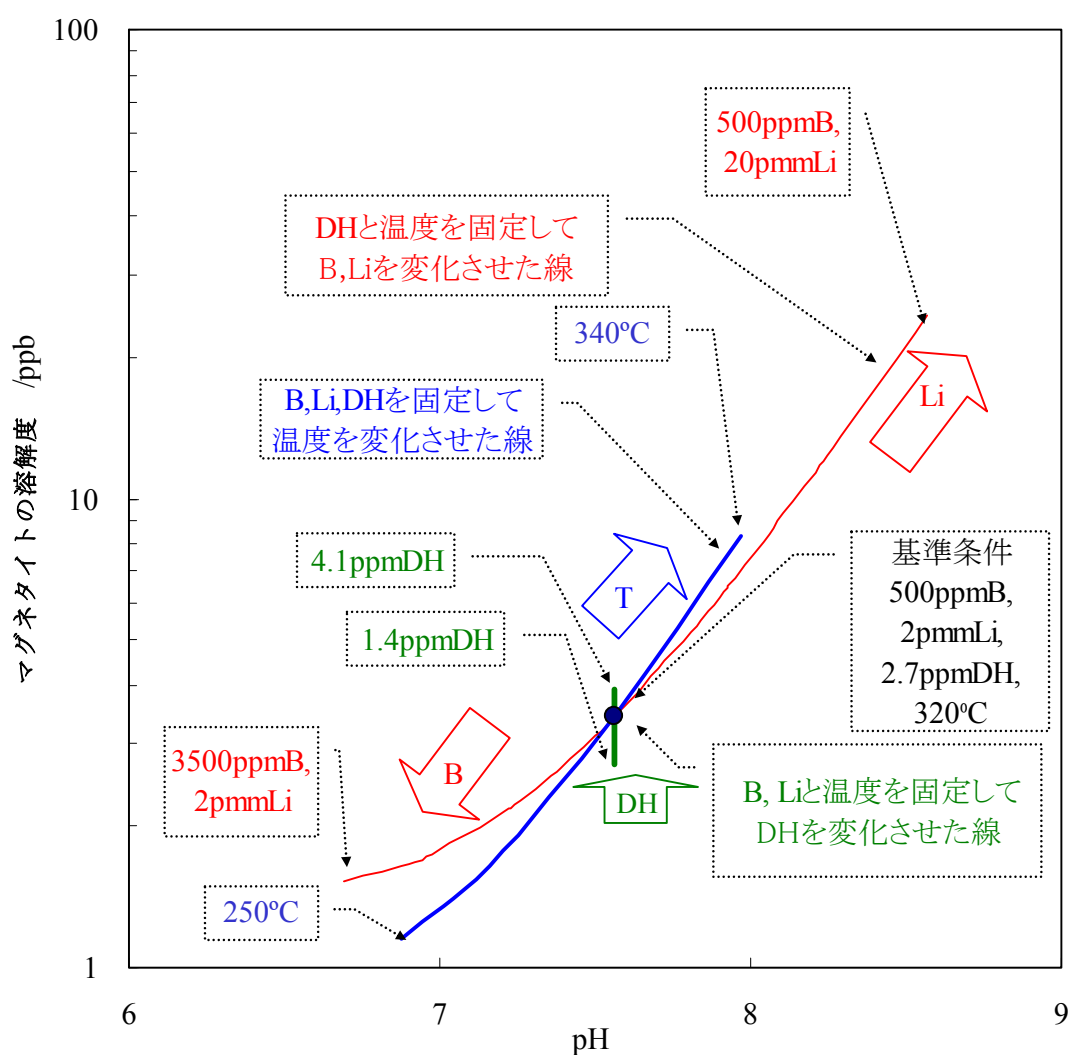


図 3-5-1 水質とマグネタイトの溶解度の関係

### 3-5-2. IGSCC 感受性に及ぼすマグネタイトの溶解度の影響

今回試験を行った 320℃ および 340℃ におけるマグネタイトの溶解度と CERT 試験によるみかけのき裂進展速度との関係を図 3-5-2 に示す。図中には 320℃ と 340℃ におけるマグネタイトの溶解度と CERT 試験によるみかけのき裂進展速度のデータの傾向を実線で示している。異なる温度でもマグネタイトの溶解度が 10ppb 程度までは、マグネタイトの溶解度の増加とともに IGSCC 感受性が増加し、マグネタイトの溶解度が 10ppb より高い水質では、IGSCC 感受性の増加度合が小さい。

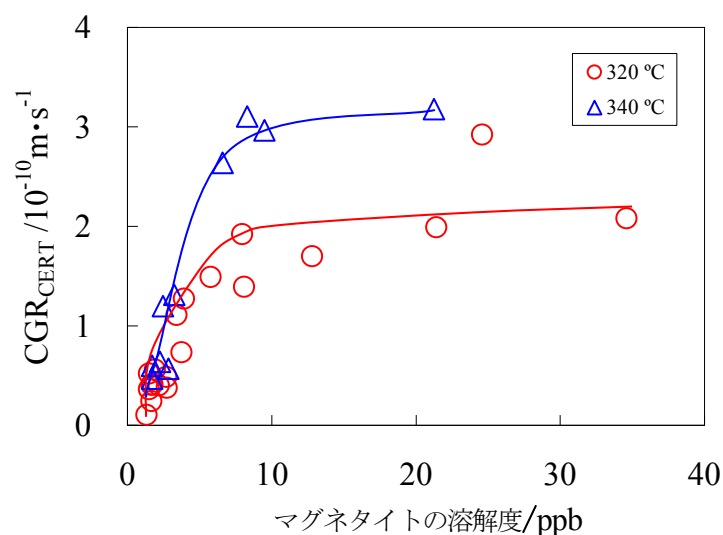


図 3-5-2 マグネタイトの溶解度と  $\text{CGR}_{\text{CERT}}$  の関係

### 3-5-3. 表面皮膜厚さに及ぼすマグネタイトの溶解度の影響

前出の図 3-4-6 に示した AES スパッタリングから求めた表面皮膜厚さを、横軸のほう酸濃度や水酸化リチウム濃度をマグネタイトの溶解度に換算してプロットしなおしたものを図 3-5-3 に示す。マグネタイトの溶解度の高い水質で酸化皮膜が厚くなっているが、皮膜厚さの増加は単調ではなく、マグネタイトの溶解度が約 10ppb に変曲点があり、マグネタイトの溶解度約 10ppb まではマグネタイトの溶解度の増加とともに皮膜厚さも顕著に増加するが、マグネタイトの溶解度 10ppb 以上では皮膜厚さの増加度合が飽和する傾向がみられる。

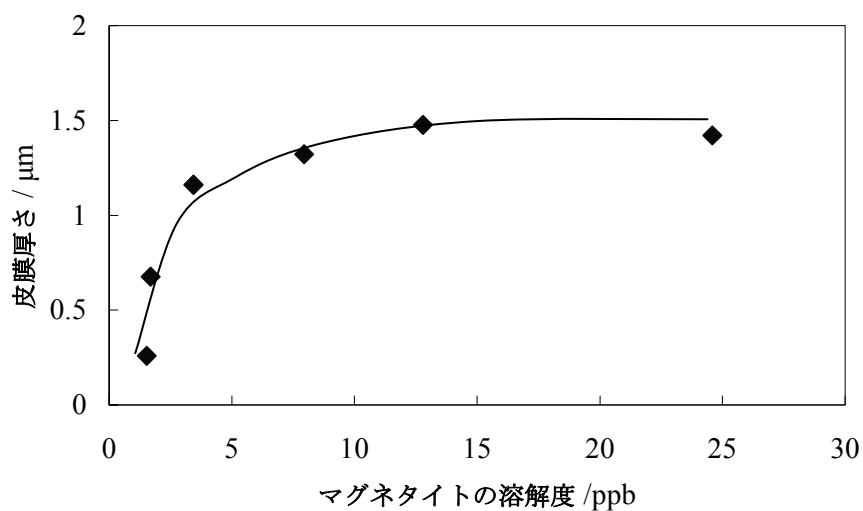


図 3-5-3 マグネタイトの溶解度と皮膜厚さの関係

### 3-5-4. 考察

#### ① マグネタイトの溶解度とIGSCC感受性

前出の図 3-5-2 に示したように、IGSCC 感受性はマグネタイト溶解度の影響を受け、マグネタイトの溶解度が約 10ppb までは、IGSCC 感受性は単調に増加し、マグネタイトの溶解度が約 10ppb 以上では、IGSCC 感受性の増加が飽和する傾向がみられた。第 4 節で考察したように、母材表面から鉄が選択的に溶出する駆動力が増加すると、腐食が促進され、IGSCC 感受性が増加すると考えられる。この母材から鉄が溶出する駆動力としては、母材表面での鉄イオンの濃度勾配が考えられる。母材表面はマグネタイトの溶解度で表される鉄イオン濃度で飽和していると考えられ、マグネタイトの溶解度が約 10ppb 以下の水質では、マグネタイトの溶解度の増加に伴い、鉄の溶出の駆動力が高くなり、腐食が促進されて、IGSCC 感受性が増加したと考えられる。一方、マグネタイトの溶解度が 10ppb よりも高い水質では、そのほかの律速機構、例えば固体中の金属元素や酸素の拡散過程が律速となり、マグネタイトの溶解度が高くても、母材からの鉄の溶出が進まず、IGSCC 感受性の増加が抑えられたと考えられる。また、図 3-5-2 からは同一のマグネタイトの溶解度に対して、320°C に比べて 340°C での IGSCC 感受性が高いことがわかる。このことは IGSCC 感受性にマグネタイトの溶解度以外に温度の影響があることを示している。一般的に温度が高い方が拡散が起こりやすいことが知られている。この場合、同じマグネタイトの溶解度でも、温度が高い方が溶液中の鉄イオンの拡散、金属母材中の金属および酸素原子の拡散ともに促進され、温度の高い方が IGSCC 感受性が大きくなったと考えられる。

#### ② マグネタイトの溶解度と皮膜厚さ

前出の図 3-5-3 に示したように、表面皮膜厚さはマグネタイト溶解度の影響を受け、マグネタイトの溶解度が約 10ppb までは、表面皮膜厚さは単調に増加し、マグネタイトの溶解度が約 10ppb 以上では、表面皮膜厚さの増加が飽和する傾向がみられた。先ほど考察したように、母材表面での鉄イオンの濃度勾配が母材からの鉄の溶出の駆動力となり、マグネタイトの溶解度が約 10ppb 以下の水質では、マグネタイトの溶解度の増加に伴い、鉄の溶出の駆動力が高くなり、腐食が促進され、皮膜が厚くなったと考えられる。皮膜が厚くなると皮膜の増加が飽和する

傾向がみられることに関しては、第4節でも考察したとおり、スピネル酸化物中のクロムの拡散速度は遅く、スピネル酸化物中の金属サイト選択エネルギーが高いことより、クロム濃度の高い内層厚さが厚くなることにより、内層中の鉄の拡散を抑制し、固体中の拡散が律速過程になり、鉄の溶出が抑制され、皮膜の成長が抑制されたと考えられる。

### ③ IGSCC感受性と表面皮膜厚さ

マグネタイトの溶解度と IGSCC 感受性および表面皮膜厚さはマグネタイトの溶解度が 10ppb に変曲点がある同様な増加傾向を示した。表面皮膜厚さと第2節で述べたハンプ付 CERT 試験片を用いた見掛けのき裂進展速度との関係を図 3-5-4 に示す。表面皮膜厚さの増加に伴い、ハンプ付 CERT 試験片を用いた見掛けのき裂進展速度は単調に増加する傾向がみられる。皮膜厚さは腐食量に相当し、腐食により IGSCC が促進されたと考えられる。

マグネタイトの溶解度の高い水質は、母材からの鉄の溶出の駆動力を変化させるが、皮膜厚さには固体中の拡散も影響する。そのため、本研究の試験範囲内では、マグネタイトの溶解度が腐食に対して支配的であるのはマグネタイトの溶解度約 10ppb までに限定され、マグネタイトの溶解度が約 10ppb を超える水質では、固体中の拡散が支配的となるため、マグネタイトの溶解度に対し皮膜厚さも IGSCC 感受性も飽和する傾向がみられたと考えられる。

ハンプ付 CERT 試験ではき裂が大きく開口した状態で試験されるため、き裂が発生する表面、IGSCC が進展するき裂内もほう酸と水酸化リチウム濃度の変化を反映した皮膜が生成していると考えられる。このため、表面皮膜厚さと IGSCC 感受性が相関すると考えられる。なお、CERT 試験後の IGSCC 破面の皮膜の比較は、CT 試験に比べて試験時間が短時間で、水質によっては試験時間が大きく異なり、かつ、大きな塑性変形を受けているため、行わなかった。

マグネタイトの溶解度の高い水質では、内層厚さの最大値と平均値の差が大きくなっている。本研究では内層厚さが部分的に厚くなる理由は明らかにできなかったが、もともとの平滑な金属母材表面が内層の成長に伴い、酸化が局在し、応力集中部を作る等き裂発生 of 起点となる可能性も考えられる。特に内層が厚くなる過程、すなわち鉄が選択的に溶出し、酸素が内方へ拡散する過程が粒界上で選



挾的に起こることが、IGSCC 感受性を増加させる原因の 1 つと考えられる。

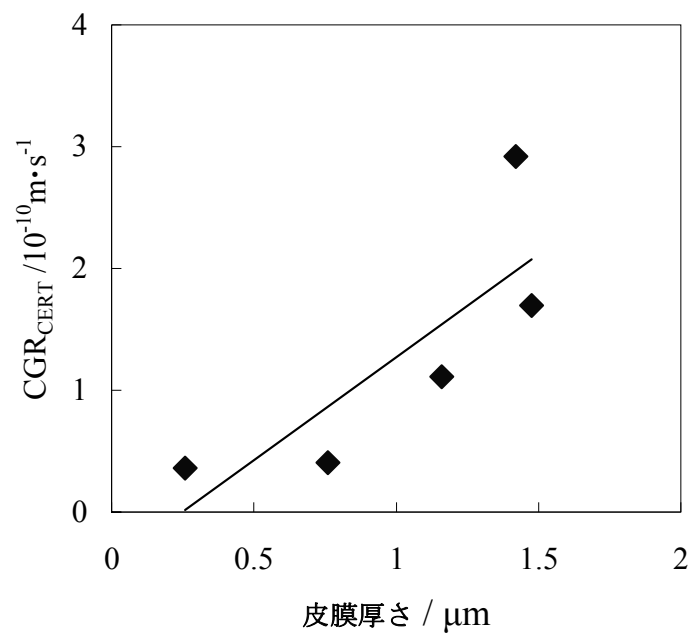


図 3-5-4 皮膜厚さとハンプ付 CERT 試験による  
見掛けのき裂進展速度との関係

### 3-6. 第3章のまとめ

PWR1 次系のほう酸および水酸化リチウム濃度の上昇という水質変更が IGSCC に与える影響を評価するために、ほう酸や水酸化リチウム濃度といった水質を変化させた PWR1 次冷却材模擬環境下で、ハンプ付 CERT 試験にて IGSCC 感受性を、CT 試験片定荷重試験にて IGSCC き裂進展速度を測定し、さらに、異なる水質で生成した表面およびき裂先端近傍の皮膜を詳細に観察し、以下の知見を得た。

- 1.IGSCC 感受性に関しては、ほう酸は抑制すること、水酸化リチウムと溶存水素は促進することをハンプ付 CERT 試験により明らかにした。また、マグネタイトの溶解度の高い水質で IGSCC 感受性が高くなることを明らかにした。
- 2.IGSCC き裂進展速度に関しては、ほう酸、水酸化リチウム、溶存水素のいずれも顕著な影響を及ぼさないことを CT 試験片定荷重試験より明らかにした。
- 3.表面皮膜性状に関しては、ほう酸濃度の上昇により、表面皮膜厚さが減少し、水酸化リチウム濃度が上昇することにより、表面皮膜厚さが増加することを明らかにした。また、マグネタイトの溶解度の高い水質では、IGSCC 感受性、表面皮膜厚さともに増加することを明らかにした。
- 4.き裂先端近傍皮膜性状に関しては、ほう酸や水酸化リチウム濃度の上昇により顕著な影響を受けないことを明らかにした。
- 5.マグネタイトの溶解度に関しては、マグネタイト溶解度の高い水質では腐食量の増加に伴い、IGSCC 感受性が増加することを明らかにした。

第3章で得られた知見から、工学的な見解をまとめると、高燃焼度燃料の導入に伴うほう酸濃度の上昇は、316SS 母材の腐食を抑制する環境となり、IGSCC 発生の観点からは悪影響を及ぼすものではないと考えられる。しかし、IGSCC の進展に関しては、ほとんど抑制効果は期待できないと考えられる。一方で水酸化リチウム濃度の上昇は、316SS 母材の腐食を促進する環境となり、IGSCC 発生の観点からは注意が必要であると考えられる。しかし、IGSCC の進展に関しては、顕著な悪影響を与えるものではないと考えられる。また、IGSCC 発生を抑制する観点からは、マグネタイトの溶解度が低い水質が望ましい。また、ほう酸や水酸化リチウム濃度が上昇しても、皮膜の基本的な構造や組成が変化しないことから、従来の知見からかけ離れた機構で SCC が発生することはないと考えられる。

### 第3章の参考文献

- 1 釜谷昌幸, 福村卓也, 戸塚信夫, 「突起付与試験片による応力腐食割れ加速試験」, *材料と環境*, 腐食防食協会, Vol.52, No.10, pp.554-560 (2003).
- 2 T. Couvant, P. Moulart, L. Legras *et al.*, “PWSCC of austenitic stainless steels of heaters of pressurizers,” in *Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs - Fontevraud 6*, SFEN, France, September 18-22, 2006.
- 3 O. Raquet, E. Herms, F. Vaillant *et al.*, “SCC of Cold-worked Austenitic Stainless Steels in PWR Conditins,” *Proc. 12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug.,2005, pp.1049-1059.
- 4 M. König, K. Norring, K. Gott *et al.*, “The Influence of Hydrogen Concentration on the PWSCC susceptibility in Alloy 600 in Simulated Primary Water at 330° C,” in *Contributions of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs - Fontevraud 6*, SFEN, France, September 18-22, 2006.
- 5 K. Arioka, M. Hourai, S. Okamoto *et al.*, “The Effect of Boric acid, Solution Temperature, and sensitization on SCC Behavior under Elevated Temperature Water,” *Proc. Corrosion83*, NACE, Houston, Texas, Paper No.135 (1983).
- 6 Y. Kaneshima, N. Totsuka, T. Yamada *et al.*, “Influence of Deformation and Ferrite Content on Susceptibility to SCC of Austenitic Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water,” *Proc. 10th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Lake Tahoe, Nevada, Aug. 5-9, 2001.
- 7 N. Totsuka, Y. Nisikawa, N. Nakajima, “Influence of Dissolved Hydrogen and Temperature on Primary Water Stress Corrosion Cracking of Mill Annealed Alloy 600,” *Proc. Corrosion2002*, NACE, Denver, Colorado, April 7-11, 2002, Paper No. 02523.
- 8 T. Nakagawa, N. Totsuka, T. Terachi *et al.*, “Influence of Dissolved Hydrogen on Oxide Film and PWSCC of Alloy 600 in PWR Primary Water,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **40**[1], pp.39-43 (2003).
- 9 B. Ter-Ovanessian, J.M. Cloué, “Effect of Intergranular Oxygen Penetration on the

- SCC Initiation Behavior of Ni-based Structural Alloys,” *Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, American Nuclear Society, Virginia Beach, VA, Aug. 23-27, 2009, pp.99-108.
- 10 T. Fukumura, N. Nakajima, N. Totsuka *et al.*, “Development of Autoclave with Zirconia Windows for in-situ Observation of Sample Surface under the Primary Water Conditions of Pressurized Water Reactors,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**[3], pp.276-278 (2002).
  - 11 K. Arioka, Y. Kaneshima, T. Yamada *et al.*, “Influence of Boric Acid, Hydrogen Concentration and Grain Boundary Carbide on IGSCC Behaviors of SUS 316 under PWR Primary Water,” *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Stevenson, WA, Aug. 10-14, 2003, pp.18-26.
  - 12 K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, “Cold Work and Temperature Dependence of Stress Corrosion Crack Growth rate of Austenitic Stainless Steels in Hydrogenated and Oxygenated High-Temperature Water,” *Corrosion*, **63**[12], pp.1114-1123 (2007).
  - 13 N. Ogawa, T. Nakashiba, M. Yamasa *et al.*, “PWSCC Susceptibility Tests for Improving Primary Water Chemistry Control,” *Proc. 8th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Amelia Island, FL, Aug. 10-14, 1997, pp.395-401.
  - 14 戸塚信夫, 酒井俊治, 中島宣夫ら, “MA600 合金の PWSCC 挙動に及ぼす溶存水素の影響,” *INSS ジャーナル*, Vol.6, pp.121-127(1999).
  - 15 T. Terachi, K. Arioka, “Characterization of Oxide Film Behaviors on 316 Stainless Steels in High-Temperature Water- Influence of Hydrogen and Oxygen Conditions for Initiation of SCC -,” *Proc. Corrosion2006*, NACE, San Diego, March 12-16, 2006, Paper No. 06608.
  - 16 寺地巧, 「原子炉構造材料の応力腐食割れに関する腐食挙動の研究」, 福井大学審査学位論文 (2009).
  - 17 P. L. Andresen, P. W. Emigh, M. M. Morra *et al.*, “Effects of PWR Primary Water Chemistry and Deaerated Water on SCC,” *Proc. 12th Int. Conf. on Environmental*

- Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, TMS, Snowbird, Salt Lake City, Utah, Aug., 2005, pp.989-1006.
- 18 M.L. Castaño Marín, M. S. García Redondo, G. de Diego Velasco *et al.*, “Crack Growth Rate of Hardened Austenitic Stainless Steels in BWR and PWR Environments,” *Proc. 11th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Stevenson, WA, Aug. 10-14, 2003, pp.845-854.
  - 19 A. Molander, A. Jenssen, K. Norring *et al.*, “Comparison of PWSCC initiation and crack growth data for Alloy 600,” *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Berlin, Sep. 15-18, 2008.
  - 20 M. Hayano, K. Koba, M. Kanzaki *et al.* “Effect of Sulfate Ions on Stress Corrosion Crack Propagation in Austenitic Stainless Steels under Modified PWR Primary Conditions,” *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Canadian Nuclear Society, Whistler, British Columbia, Aug. 19-23, 2007.
  - 21 P. L. Andresen, J. Hickling, A. Ahluwalia *et al.*, “Effect of Dissolved H<sub>2</sub> on SCC of Ni Alloys and Weld Metals,” *Proc. Corrosion2009*, NACE, Atlanta, Georgia, March 22-26, 2009, Paper No. 09414.
  - 22 T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto *et al.*, “Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water -Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen-,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **45**[10], pp.975-984 (2008).
  - 23 D. H. Lister, R. D. Davidson, E. Mcalpine, “The Mechanism and Kinetics of Corrosion Product Release from Stainless Steel in Lithiated High-Temperature Water,” *Corrs. Sci.*, **27**[2], pp.113-140 (1987).
  - 24 R.L. Tapping, R.D. Davidson, E. Mcalpine *et al.*, “The Composition and Morphology of Oxide Films Formed on Type 304 Stainless Steel in Lithiated High-Temperature Water,” *Corrs. Sci.*, **26**[8], pp.563-576 (1986).
  - 25 T. Terachi, K. Arioka, “Influence of Dissolved Hydrogen, Boric Acid and Cr Concentration on Oxide Film of SUS316 under High-temperature Water,” *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, San Francisco, USA, Oct.,

- 2004, pp.128-134.
- 26 T. Terachi, K. Arioka, "Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film for SUS 316 Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water at 320°C," *J. Nucl. Sci. Technol.*, **42**[2], pp.225-232 (2005).
  - 27 T. Terachi, T. Yamada, G. Chiba *et al.*, "Influence of Cold Work on IGSCC of 316 Stainless Steel in Hydrogenated High-Temperature Water," *Proc. Corrosion2007*, NACE, Nashville, Tennessee, March 11-15, 2007, Paper No. 07605.
  - 28 T. Terachi, T. Yamada, K. Arioka *et al.*, "Roll of Corrosion in LPSCC of Fe- and Ni-Based Alloys," *Proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors*, Fukui City, JAPAN, Oct. 22-23, 2007, pp.215-226.
  - 29 T. Terachi, T. Miyamoto, T. Yamada *et al.*, "Mechanistic Study of LPSCC of Stainless Steels –Temperature Dependence of Corrosion in Hydrogenated Water," *Proc. Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, Quebec City, Canada, Oct. 3-7, 2010.
  - 30 S. Lozano-Perez, D. Saxey, T. Terachi *et al.*, "3-D Characterization of SCC in Cold Worked Stainless Steels," *Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, American Nuclear Society, Virginia Beach, VA, Aug. 23-27, 2009, pp.926-931.
  - 31 S. Lozano-Perez, T. Yamada, T. Terachi *et al.*, "Multi-scale characterization of stress corrosion cracking of cold-worked stainless steels and the influence of Cr content," *Acta Mater.*, **57**, pp.5361-5381 (2009).
  - 32 T. Couvant, L. Legras, C. Pokor *et al.*, "Investigations on the Mechanisms of PWSCC of Strain Hardened Austenitic Stainless Steels," *Proc. 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Canadian Nuclear Society, Whistler, British Columbia, Aug. 19-23, 2007.
  - 33 T. Couvant, L. Legras, A. Herbelin *et al.*, "Development of Understanding of the Interaction Between Localized Deformation and SCC of Austenitic Stainless Steels Exposed to Primary PWR Environment," *Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, American Nuclear Society, Virginia Beach, VA, Aug. 23-27, 2009, pp.182-194.

- 34 J. Robertson, “The Mechanism of High Temperature Aqueous Corrosion of Steel,” *Corrs. Sci.*, **29**, pp.1275-1291 (1989).
- 35 A. F. Smith, “The Tracer Diffusion of Transition Metals in Duplex Grown on a T316 Stainless Steel,” *Corrs. Sci.*, **21**[7], pp.517-529 (1981).
- 36 G.C. Allen, J.M. Dyke, S. J. Harris *et al.*, “A Surface Study of the Oxidation of Type 304L Stainless Steel at 600 K in Air,” *Oxidation of Metals*, **29**[5], pp.391-408, (1988).
- 37 福村卓也, 福谷耕司, 有岡孝司, 「加圧水型原子力発電所 2 次系流れ加速型腐食に及ぼすエタノールアミン注入の影響」, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.9, No.3, pp.318-329 (2010).
- 38 寺地巧, 藤井克彦, 有岡孝司, 「高温水中で生成する SUS316 の表面皮膜および IGSCC き裂先端の分析」, *INSS ジャーナル*, Vol.10, pp.151-162 (2003).





## 第4章 総括

### 4-1. FAC に及ぼす水質の影響のまとめ

第2章ではPWR2次系へのETA注入という水質変更が系統各部におけるFACによる減肉速度に与える影響を評価した。PWR2次系系統水はヒドラジンの熱分解や揮発性物質の気液分配により、複雑な挙動を示す。そのため、実機のデータを基に決定したヒドラジンの熱分解定数と各揮発性物質の気液分配係数を組み込んだモデル計算により、系統各部の水質を計算する手法を新たに開発した。系統各部の水質のモデル計算結果から、ETA注入は従来のAVT処理と比較して系統各部のpHを上昇させ、マグネタイトの溶解度を低下させることを明らかにした。FACによる減肉速度がマグネタイトの溶解度に比例するというモデルからはETA注入はFAC抑制に効果的であることを明らかにするとともに、ETA注入によるFAC抑制効果を実際に回転円盤試験を用いた実験で確認した。また、ETA注入によるFAC抑制効果は部位によって異なり、低温部と高温部でその抑制効果が小さくなること等を明らかにした。

### 4-2. IGSCC に及ぼす水質の影響のまとめ

第3章ではPWR1次系のほう酸および水酸化リチウム濃度の上昇という水質変更がIGSCCに与える影響を評価した。水質変更がIGSCC発生に及ぼす影響はハンプ付CERT試験を用い、IGSCCき裂進展に及ぼす影響はCT試験片を用いた定荷重試験で評価した。CERT試験からはほう酸はIGSCC感受性を抑制し、水酸化リチウムはIGSCC感受性を増加させることを明らかにした。ほう酸濃度が低く、水酸化リチウム濃度が高い水質ではマグネタイトの溶解度が大きく、マグネタイトの溶解度が高い水質でIGSCC感受性が増加することが明らかにした。また、メカニズムの解明のため、異なる水質で生成した皮膜の詳細分析を行った。水質変更が表面皮膜に与える影響としては、化学組成、構造に顕著な変化はもたらさないが、厚さに影響することを明らかにした。マグネタイトの溶解度の低い水質では表面皮膜厚さが薄く、マグネタイトの溶解度の増加はIGSCC感受性と表面皮膜厚さともに影響を受けることを明らかにした。一方でCT試験片き裂先端近傍の皮膜は水質により顕著な影響を受けず、CT試験片によるき裂進展速度が水質の影響を受け難いことと整合していることを明らかにした。

#### 4-3. マグネタイトの溶解度の観点からの腐食に及ぼす水質の影響のまとめ

第2章ではPWR2次系の炭素鋼のFACに及ぼすETA注入の影響を、第3章ではPWR1次系のステンレス鋼のIGSCCに及ぼすほう酸や水酸化リチウム濃度の上昇の影響を論じた。炭素鋼のFACとステンレス鋼のIGSCCは異なる腐食事象であるが、水質の変更がこれらの腐食事象に及ぼす影響は、マグネタイトの溶解度の観点から考察された。

ETAの注入は2次系系統水のマグネタイトの溶解度を低下させ、ほう酸濃度の上昇は1次系系統水のマグネタイトの溶解度を低下させ、水酸化リチウム濃度の上昇は1次系系統水のマグネタイトの溶解度を増加させる。2次系の炭素鋼のFACに及ぼすマグネタイト溶解度の影響においては、マグネタイト溶解度の高い水質ではFACによる減肉速度が増加する。1次系のステンレス鋼のIGSCCに及ぼすマグネタイト溶解度の影響においては、マグネタイト溶解度の高い水質ではIGSCC感受性が増加する。即ちマグネタイト溶解度の高い水質ではFACによる減肉速度とIGSCC感受性が増加する。

マグネタイトの溶解度の高い水質で、FACによる減肉速度とIGSCC感受性が増加する理由は、マグネタイトの溶解度の高い水質では鉄基材料の腐食が促進されるからだと考えられる。マグネタイトの溶解度の高い水質では、母材表面とバルク水との鉄イオンの濃度勾配が大きくなり、この濃度勾配が駆動力となって母材からの鉄の溶出、即ち腐食が促進される。母材からの鉄の溶出が促進されることにより、バルク水中への鉄の物質移動が促進されるのが2次系の炭素鋼のFACによる減肉に及ぼすマグネタイトの溶解度の影響である。また、母材からの鉄の溶出が促進されることにより、対反応として酸素が内方に拡散し、母材内部の腐食が促進されることが1次系のステンレス鋼のIGSCC感受性に及ぼすマグネタイトの溶解度の影響である。以上より、マグネタイトの溶解度を増加させる水質の変更は、鉄基材料表面とバルク水との鉄イオン濃度勾配を増加させ、母材からの鉄の溶出、即ち腐食量を変化させ、2次系の炭素鋼のFACによる減肉と1次系ステンレス鋼のIGSCC感受性を増加させる。

しかしながら、本研究の水質の範囲内で、2次系の炭素鋼のFACによる減肉速度と1次系ステンレス鋼のIGSCC感受性の変化をマグネタイトの溶解度だけで

は説明できない条件が存在し、マグネタイトの溶解度以外の律速機構が存在することが考えられた。2次系の炭素鋼のFACによる減肉では、低温部と高温部ではETAの注入によるマグネタイトの溶解度の低下から期待されるほどにはFACによる減肉速度は低下しなかった。低温部では鉄の溶出の反応速度が小さく、高温部ではマグネタイトの溶解度が小さいことおよび皮膜性状の変化により物質移動が抑制されることなどが、マグネタイトの溶解度以外の律速機構として働いたと考えられる。一方、1次系のステンレス鋼のIGSCC感受性ではマグネタイトの溶解度が約10ppbまではマグネタイトの溶解度の増加に伴い、IGSCC感受性は増加するが、マグネタイトの溶解度が約10ppb以上ではIGSCC感受性の増加が飽和する傾向がみられた。マグネタイトの溶解度が10ppb以上では、内層酸化物による拡散の抑制が律速機構となり、マグネタイトの溶解度の増加に伴い鉄の溶出の駆動力が増加しても、腐食が抑制され、IGSCC感受性が増加しなかったと考えられる。

以上より、PWRの水質変更が鉄基材料の腐食に及ぼす影響は、マグネタイトの溶解度の観点から整理することは有効ではあるが、反応速度や固体中の拡散障壁など異なる律速機構が働く場合があり、適用できる条件を把握しておくことが必要である。2次系の炭素鋼のFACによる減肉速度に関しては、温度180°Cから離れるほど温度の影響を受けて、ETA注入によるFACによる減肉速度の抑制効果がマグネタイトの溶解度から期待される抑制効果に比べて小さくなる。1次系のステンレス鋼のIGSCC感受性に関しては、マグネタイトの溶解度が10ppb以上では、IGSCC感受性の増加傾向は飽和する。

#### 4-4. 工学的な見解

工学的な見解をまとめると、PWR2次系へのETA注入による高pH化は、系統各部のFACによる減肉抑制に効果的であり、従来のAVT処理に比べて悪影響を及ぼすものではないと考えられる。ただし、低温部や高温部など一部、FACによる減肉速度の抑制効果の小さい部位があり、注意が必要である。高燃焼度燃料の導入に伴うほう酸濃度の上昇は、316SS母材の腐食を抑制する環境となり、IGSCC発生の観点からは悪影響を及ぼすものではないと考えられる。しかし、IGSCCの進展に関しては、ほとんど抑制効果は期待できないと考えられる。一方で水酸化

リチウム濃度の上昇は、316SS 母材の腐食を促進する環境となり、IGSCC 発生の観点からは注意が必要であると考えられる。しかし、IGSCC の進展に関しては、顕著な悪影響を与えるものではないと考えられる。また、IGSCC 発生を抑制する観点からは、マグネタイトの溶解度が低い水質が望ましい。また、ほう酸や水酸化リチウム濃度が上昇しても、皮膜の基本的な構造や組成が変化しないことから、従来の知見からかけ離れた機構で SCC が発生することはないと考えられる。

#### 4-5. 今後の課題

水質が鉄基材料の腐食に及ぼす影響として、母材表面のマグネタイトの溶解度とバルク水の鉄イオンの濃度勾配が鉄の溶出の駆動力となり腐食を促進する。ステンレス鋼の IGSCC 感受性は腐食により促進されることが考えられるが、腐食が IGSCC 感受性を促進するメカニズムはまだ明らかにはなっていない。本研究では腐食が促進されることにより、内層が厚くなる、即ち母材内部への腐食が進行することおよび内層が厚くなるほど内層の厚みが不均一になることを明らかにし、酸化の局在化が IGSCC 発生に関与していることを示唆する結果を得た。この不均一な内層の存在が IGSCC 発生にどのように影響しているかを明らかにするために、ナノスケールの詳細な皮膜および皮膜と母材界面の分析が必要であると考えられる。

本研究に関連した発表論文等

## 1. レフェリー制のある学術雑誌

### 1.1 論文誌

- (1) 福村卓也, 福谷耕司, 有岡孝司, 「加圧水型原子力発電所 2 次系流れ加速型腐食に及ぼすエタノールアミン注入の影響」, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.9, No.3, pp.318-329 (2010).
- (2) 福村卓也, 福谷耕司, 有岡孝司, 「PWR1 次冷却材模擬環境中のほう酸および水酸化リチウムがステンレス鋼の粒界型応力腐食割れに及ぼす影響」, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.11, No.1, pp.77-90 (2012).
- (3) 福村卓也, 福谷耕司, 有岡孝司, 「PWR1 次冷却材模擬環境中の 316 ステンレス鋼に生成した皮膜性状に及ぼすほう酸及び水酸化リチウムの影響」, *日本原子力学会和文論文誌*, Vol.11, No.2, (2012)掲載予定.

### 1.2 査読付き国際会議論文

- (1) T. Fukumura, K. Arioka, “Influence of Ethanol Amine Injection on Flow Accelerated Corrosion of PWR Secondary System,” *Proc. Corrosion2009, NACE*, Atlanta, Georgia, March 22-26, 2009, Paper No. 09418.

## 2. その他

- (1) T. Fukumura, N. Nakajima, N. Totsuka, M. Okada, “Development of Autoclave with Zirconia Windows for in-situ Observation of Sample Surface under the Primary Water Conditions of Pressurized Water Reactors,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **39**[3], pp.276-278 (2002).
- (2) 福村卓也, 中島宣夫, 戸塚信夫, 「加圧水型原子炉の 1 次冷却材環境下で材料表面の直接観察が可能なジルコニア結晶製観察窓付きオートクレーブの開発」, *INSS ジャーナル*, Vol.9, pp.234-239 (2002).
- (3) T. Fukumura, T. Terachi, K. Arioka, “Development of an autoclave with Zirconia Windows for In-situ Observation under Primary Water Conditions of PWR,” *Proc. Mechanism of Material Degradation and Non-Destructive Evaluation In Light Water Reactors*, INSS, Osaka, Japan, May 27-29, 2002, pp.417-420.

- (4) 釜谷昌幸, 福村卓也, 戸塚信夫, 「突起付与試験片による応力腐食割れ加速試験」, *材料と環境*, 腐食防食協会, Vol.52, No.10, pp.554-560 (2003).
- (5) 福村卓也, 寺地巧, 有岡孝司, 「高温水中における SUS316 の IGSCC 感受性に及ぼす温度と水質の影響」, *INSS ジャーナル*, Vol.11, pp.143-152 (2004).
- (6) 福村卓也, 寺地巧, 有岡孝司, 「高温水中における SUS316 の粒界型応力腐食割れき裂進展速度に及ぼす水化学の影響」, *INSS ジャーナル*, Vol.12, pp.217-221 (2005).
- (7) 福村卓也, 寺地巧, 有岡孝司, 「高温水中における SUS316 の IGSCC 感受性およびき裂進展に及ぼす水質の影響(続報)」, *INSS ジャーナル*, Vol.13, pp.159-167 (2006).
- (8) 福村卓也, 寺地巧, 有岡孝司, 「加圧水型原子力発電所における流れ加速型腐食速度に及ぼすエタノールアミン注入の影響」, *INSS ジャーナル*, Vol.14, pp.266-272 (2007).
- (9) T. Fukumura, K. Arioka, “Influence of ETA injection on FAC rate under Simulated PWR Secondary Water,” *Proc. Int. Conf. on Flow Accelerated Corrosion*, EDF, Lyon (2008).
- (10) T. Fukumura, T. Terachi, K. Arioka, “Influence of Water Chemistry on IGSCC Growth Rate of SUS316 under Simulated PWR Primary Water,” *Proc. Symposium on Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants in Asia*, Korea, pp.133 (2008).

## 謝辞

本論文をまとめるに際しては、福井大学大学院工学研究科の福谷耕司教授から、懇切なるご指導を受け賜るとともに、貴重なご討論や有益なご助言を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

また、論文作成にあたり、論文審査委員としてご指導およびご鞭撻を賜った福井大学大学院工学研究科の飯井俊行教授および玉川洋一教授ならびに福井大学附属国際原子力工学研究所の宇埜正美教授には、厚く御礼申し上げます。

本研究は株式会社原子力安全システム研究所在籍中に、福井大学大学院工学研究科へ入学する機会を与えていただき、行ったものです。論文をまとめる機会を与えてくださり、叱咤激励をし続けていただいた株式会社原子力安全システム研究所技術システム研究所の木村逸郎前所長、三島嘉一郎所長、塩田修治前副所長、藤村公也副所長、長山滋高経年化研究センター長、西岡弘雅材料グループリーダーに深く謝意を表します。

また、株式会社原子力安全システム研究所技術システム研究所高経年化研究センター材料グループの皆様からは、研究の指導のみならず、多大な協力を頂きました。とりわけ、有岡孝司主席研究員からは、福井大学大学院工学研究科へ入学する前から長期にわたり、懇切丁寧なご指導を受け賜りました。また、戸塚信夫主席研究員、釜谷昌幸主任研究員、藤井克彦主任研究員、山田卓陽副主任研究員、寺地巧元研究員（現在関西電力株式会社に所属）、三浦照光研究員および宮本友樹客員研究員からは実験データの解釈について議論と示唆を賜り、また透過型電子顕微鏡やオージェ電子分光などによる分析技術のご指導を賜るとともに、多くの実験にご協力頂きました。さらに、関西電力プラント株式会社の村上公治様、平尾充司様、宮川興業株式会社の高瀬亮人様には研究環境を整えるとともに、試験片の加工など研究に不可欠な作業を実施していただきました。皆様のご指導ならびご協力に深く謝意を表します。以上のとおり、本論文は関連する多数の方々のご支援により完成させることができました。ここには名前を記載しきれませんが、ご支援を頂いている方々を含め、心より感謝を申し上げます。

最後に、私が本論文をまとめるのに後押しをし、暖かく協力してくれた妻と娘に「ありがとう」の言葉を心より贈ります。